

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE UN RESIDUO DE LA
INDUSTRIA DEL ACERO EN LA ELIMINACIÓN DE
METALES CONTAMINANTES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Isabel Martín Hernández

Bajo la dirección de los doctores

Félix Antonio López Gómez
Francisco José Alguacil Priego

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2665-8

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE UN
RESIDUO DE LA INDUSTRIA DEL ACERO EN
LA ELIMINACIÓN DE METALES
CONTAMINANTES**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**



MARÍA ISABEL MARTÍN HERNÁNDEZ

Madrid, 2003

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

TESIS DOCTORAL

**APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE UN
RESIDUO DE LA INDUSTRIA DEL ACERO EN
LA ELIMINACIÓN DE METALES
CONTAMINANTES**

MARÍA ISABEL MARTÍN HERNÁNDEZ

Madrid, 2003

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUÍMICAS PRESENTA:

MARÍA ISABEL MARTÍN HERNÁNDEZ

**APLICACIÓN TECNOLÓGICA DE UN
RESIDUO DE LA INDUSTRIA DEL ACERO EN
LA ELIMINACIÓN DE METALES
CONTAMINANTES**

DIRECTORES:

FÉLIX ANTONIO LÓPEZ GÓMEZ (CENIM - CSIC)

FRANCISCO JOSÉ ALGUACIL PRIEGO (CENIM - CSIC)

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Madrid, 2003



D. FÉLIX ANTONIO LÓPEZ GÓMEZ, Dr. en Ciencias Químicas, Investigador Científico del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y D. FRANCISCO JOSÉ ALGUACIL PRIEGO, Dr. en Ciencias Químicas, Profesor de Investigación del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

CERTIFICAN: que el presente trabajo titulado “Aplicación tecnológica de un residuo de la industria del acero en la eliminación de metales contaminantes”, que constituye la Memoria que presenta la Licenciada María Isabel Martín Hernández para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizado en el Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado de Materiales en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas del CSIC bajo nuestra dirección.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Madrid a 6 de octubre de dos mil tres.

Fdo.: Félix Antonio López Gómez



Fdo.: Francisco José Alguacil Priego

A mis padres por su incondicional apoyo

*“Sin vosotros que difícil hubiera sido
llegar al final de este largo camino”*

Esta Memoria constituye el final de una etapa de un largo camino por recorrer, y ahora es el momento de volver la vista atrás, contemplar el camino que no se ha de volver a pisar y dar las gracias a aquellas personas que, por distintas razones, forman parte de los recuerdos que guardo de mi tiempo predoctoral.

Deseo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento:

A los directores de mi Tesis Doctoral, el Dr. Félix Antonio López Gómez, Investigador Científico del CENIM (CSIC) y al Dr. Francisco José Alguacil Priego, Profesor de Investigación del CENIM (CSIC), por su gran ayuda y dedicación en la dirección de esta Memoria, sin las cuales no hubiera sido posible su realización.

Quiero agradecer de manera especial al Dr. Félix Antonio López, la oportunidad y el apoyo que me dio para comenzar la investigación de esta Tesis, en un momento decisivo para mí, haciendo así realidad el principio de un “sueño”. Y al Dr. Francisco José Alguacil, la oportunidad de comenzar mi vida en el mundo de la investigación, su imprescindible trabajo y sus consejos durante la realización de esta Tesis, su apoyo en los momentos difíciles y su amistad.

Al Dr. Manuel Carsí, por hacer posible mi entrada en el CENIM y su posterior apoyo.

A la Dra. Aurora López-Delgado, por la confianza que me brindó al llegar al grupo, su ayuda, sus consejos y los buenos momentos de descanso que compartimos.

Al Dr. Antonio Formoso, por sus sugerencias y la documentación actualizada que puso a mi disposición.

Al Dr. Manuel Alonso, por aquella primera publicación de aerosoles.

A Carlos Pérez, Antonio Delgado, José Luis Báscones y Manuel López por sus consejos, ayuda y colaboración.

A Hanan, por los buenos momentos que hemos compartido a la hora del café, por sus ánimos en los momentos bajos y por darme su amistad.

A Carmen, por su ayuda y compañerismo.

A Esther, Marian y M^a Ángeles, por los momentos compartidos a lo largo de este tiempo.

A todo el personal del CENIM que me ha prestado su ayuda durante estos años.

A los profesores del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas, que me han apoyado y ayudado en algún momento, en especial al Dr. Antonio Ballester, por sus consejos y sugerencias, a las Dras. Felisa González (tutora de mi Tesis), M^a Luisa Blázquez y M^a Concepción Merino y al Dr. José M^a Gómez de Salazar.

A Gema, Cristina, Santi, Pablo y Chema, por su amistad, su cariño y el apoyo que me han dado durante este tiempo.

A todas aquellas personas que durante estos años han estado o están en mi vida y me han aportado o enseñado algo positivo para seguir creciendo interiormente día a día.

ÍNDICE

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LA FABRICACIÓN DEL ACERO	2
1.1.1. Proceso de producción	4
1.1.1.1. <i>El convertidor al oxígeno</i>	4
1.1.1.2. <i>El horno eléctrico de arco</i>	5
1.2. PRODUCCIÓN DE RESIDUOS SIDERÚRGICOS	6
1.3. LAMINACIÓN EN CALIENTE	7
1.3.1. Cascarilla de laminación	9
1.3.1.1. <i>Reciclado y tratamiento de la cascarilla de laminación</i>	10
1.4. PROBLEMÁTICA SOBRE EFLUENTES LÍQUIDOS QUE CONTIENEN METALES	12
1.4.1. Posibilidades de tratamiento de efluentes que contienen metales en solución	14
1.4.1.1. <i>Extracción líquido-líquido</i>	14
1.4.1.2. <i>Cementación</i>	17
1.4.1.3. <i>Cambio iónico</i>	19
1.4.1.4. <i>Precipitación</i>	20
1.4.1.5. <i>Membranas líquidas</i>	21
1.4.1.6. <i>Reducción con gas</i>	23
1.4.2. Alternativas a los procesos convencionales	24
1.5. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	25
II. MÉTODOS EXPERIMENTALES	26
2.1. MATERIAL Y REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS	27
2.1.1. Caracterización de la cascarilla de laminación	27
2.1.1.1. <i>Distribución granulométrica</i>	28
2.1.1.2. <i>Composición química</i>	29
2.1.1.3. <i>Caracterización mineralógica</i>	30
2.1.2. Reactivos químicos	32
2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS	33
2.2.1. Análisis de la cascarilla de laminación	33

2.2.1.1. Composición química de la cascarilla	33
2.2.1.2. Composición mineralógica de la cascarilla	33
2.2.1.3. Determinación de la magnetita equivalente	34
2.2.1.4. Determinación de la superficie específica	34
2.2.1.5. Análisis de los cationes metálicos contenidos en la cascarilla	34
2.2.1.6. Determinación del hierro contenido en la cascarilla.....	35
2.2.1.7. Estudio microscópico	35
2.2.1.8. Composición superficial de la cascarilla cargada con cobre	36
2.2.2. Análisis de las disoluciones acuosas	36
2.2.2.1. Análisis de los cationes metálicos en disolución	36
2.2.2.2. Medidas de pH	37
2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	37
2.3.1. Método experimental	37
2.3.2. Determinación de los datos experimentales	37
2.3.2.1. Equipos empleados para ensayos de eliminación y desorción de metales	37
2.3.2.2. Método experimental para la determinación de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los procesos de adsorción de los iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+}	38
2.3.2.3. Método experimental para la determinación de las constantes de velocidad de los procesos de eliminación de metales mediante cascarilla	38
2.3.2.4. Método experimental para la realización de los ensayos de desorción	39
2.3.2.5. Método experimental para la realización de análisis de lixiviación	39
2.3.2.6. Método experimental para la realización de los ensayos de estabilidad a diferente valor de pH	40
III. UTILIZACIÓN DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE IONES Cu^{2+} EN SOLUCIÓN	41
3.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DE Cu (II) MEDIANTE CASCARILLA	42
3.1.1. Determinación del tiempo de equilibrado	42
3.1.2. Variación de la capacidad de eliminación de la cascarilla con la concentración del catión	44
3.2. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO EN SOLUCIÓN Y EN LA CASCARILLA	47

3.2.1. Evaluación del proceso de eliminación del cobre	50
3.2.2. Estudio del proceso de eliminación de cobre mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	52
3.3. ESTUDIO DE LA DESORCIÓN DE Cu (II)	68
3.3.1. Ensayos de desorción con agua destilada	68
3.3.2. Ensayo de desorción con una solución de ácido clorhídrico 1 M	68
3.3.3. Ensayos de desorción con soluciones de ácido nítrico	70
3.3.3.1. <i>Influencia de la variación de la concentración del ácido en la desorción de cobre</i>	70
3.3.3.2. <i>Efecto de la variación de la relación sólido/líquido en la desorción de cobre</i>	74
3.4. BALANCES DE LA OPERACIÓN DE ELIMINACIÓN/DESORCIÓN CON LA CASCARILLA	76
 IV. APLICACIÓN DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN PARA ELIMINAR OTROS IONES (Cd^{2+}, Zn^{2+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN	83
4.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE Cd (II), Zn (II) Y Pb (II) SOBRE CASCARILLA	84
4.1.1. Variación de la capacidad de adsorción de la cascarilla con la concentración del catión	84
4.1.1.1. <i>Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich</i>	87
4.1.2. Aspectos termodinámicos del proceso	93
4.2. ESTUDIO DE LA DESORCIÓN DE Cd (II), Zn (II) y Pb (II)	95
4.2.1. Ensayo de desorción con agua destilada y soluciones de ácido clorhídrico 1M	96
4.3. ADSORCIÓN SOBRE CASCARILLA DE LAMINACIÓN DE DISOLUCIONES MULTIELEMENTALES	98
4.4. BALANCES DE LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN CON LA CASCARILLA	102
4.4.1. Balances del cadmio	102
4.4.2. Balances del cinc	102
4.4.3. Balances del plomo	103

V. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Pb (II) MEDIANTE CASCARILLA	108
5.1. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA ELIMINACIÓN DE COBRE MEDIANTE CASCARILLA	109
5.1.1. Variación de la constante de velocidad con la temperatura	109
5.1.2. Variación de la constante de velocidad con la concentración inicial de Cu (II)	112
5.1.3. Variación de la constante de velocidad con la relación sólido/líquido	116
5.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA ADSORCIÓN (ELIMINACIÓN) DE CADMIO, CINC Y PLOMO POR LA CASCARILLA	119
5.2.1. Variación de las constantes de velocidad con la relación sólido/líquido	119
 VI. ESTABILIDAD DE LA CASCARILLA DE LAMINACIÓN CARGADA CON METALES	125
6.1. ANÁLISIS DE LIXIVIACIÓN	126
6.2. ENSAYOS DE ESTABILIDAD A DIFERENTES VALORES DE pH	128
 VII. CONCLUSIONES	138
 VIII. BIBLIOGRAFÍA	142

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

1.1. LA FABRICACIÓN DEL ACERO

El acero es el más importante, multifuncional y adaptable de los materiales y está presente jugando un papel esencial en infinidad de sectores de aplicación.

El acero es una aleación del hierro con otros elementos no metálicos (carbono, silicio, fósforo, azufre, etc.) y metálicos (manganeso, titanio, cromo, níquel, molibdeno, etc.). El elemento más importante de aleación es el carbono ($< 2,0 \%$) y alterando entre límites estrictos su composición y la de los otros elementos de aleación, pueden obtenerse aceros de diferentes características.

La siderurgia española tuvo en el año 2001 una producción de acero de 16504 miles de toneladas, con un aumento del $4,0 \%$ respecto a las 15874 miles de toneladas obtenidas en el año anterior, que supone del orden del $10,4 \%$ de la producción de la Unión Europea [1].

Por procesos de fabricación, el acero eléctrico creció un $5,4 \%$ y el acero al oxígeno solamente un $0,1 \%$. La producción de colada continua se mantuvo en el año 2001 en el $96,5 \%$ del total. Por calidades, los incrementos fueron un $4,4 \%$ en aceros no aleados y un $1,2 \%$ en aceros aleados. Sin embargo, dentro de estos últimos la evolución no fue homogénea, pues mientras la producción de aceros inoxidables aumentó en un $5,5 \%$, la del resto de aceros aleados, principalmente aceros aleados de construcción, retrocedió un $5,0 \%$ [1].

En el año 2002 la producción de acero, según datos provisionales [2], fue de 16408 miles de toneladas, con un descenso del $0,6 \%$ respecto a las 16504 miles de toneladas obtenidas en el año anterior.

Las materias primas requeridas en los procesos de producción de arrabio y acero son fundamentalmente:

- *Materias primas férreas*: minerales de hierro, chatarra y prerreducidos.
- *Materias primas combustibles y agentes reductores*: carbón, coque siderúrgico, gases y otros combustibles.
- *Materias primas fundentes*: caliza, dolomía, elementos para aleación, etc.

Se distinguen dos procedimientos de aglomeración de minerales que son la *sinterización* y la *peletización* [3]:

- La *sinterización* es el proceso de aglomeración de los minerales finos para la obtención del sinterizado (o sinter), cuyo empleo en el horno alto favorece su marcha correcta (calidad, productividad y consumos específicos optimizados).
- La *peletización* es el procedimiento de aglomeración de los minerales ultrafinos y concentrados para la obtención de pequeños nódulos o pelets, de dimensiones del orden de 10,0 a 15,0 mm, y con moderado grado de metalización.

La siderurgia integral utiliza la ruta del horno alto para la reducción de los minerales de hierro, eliminando el oxígeno y alcanzando un enriquecimiento en hierro metálico que se traduce en un alto grado de metalización, es decir contenidos totales de hierro superiores al 95,0 - 96,0 %, con lo que se obtiene el arrabio.

En el horno alto se efectúa el proceso de reducción de los minerales, obteniéndose un producto intermedio denominado arrabio. El arrabio es tratado fuera del horno, normalmente en una planta de desulfuración y será posteriormente afinado en la acería LD para obtener el acero.

La ruta del horno eléctrico se basa en el empleo de chatarra, pero la escasez de chatarras limpias ha potenciado la necesidad de encontrar procesos de obtención de

prerreducidos de hierro, en base a la reducción directa [3] en fase sólida de los minerales de hierro con agentes reductores, tales como gas natural o carbón.

1.1.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN

La producción del acero se efectúa actualmente mediante dos rutas: la convencional de la siderurgia integral, vía horno alto y acería LD y la ruta del horno eléctrico de arco.

La fabricación de acero en la acería al oxígeno representa un 60,0 % de la producción mundial [3]. La fabricación basada en la fusión de chatarra y en ocasiones de prerreducidos de hierro, en horno eléctrico de arco, representa un 33,0 % aproximadamente de dicha producción. Y el caso de utilización sólo de prerreducidos corresponde a un 5,0 %.

El resto de la producción de acero, que representa un 6,0 - 7,0 %, corresponde al empleo de procesos en claro retroceso entre los cuales merece especial mención el horno Martin Siemens.

En España la estructura de producción de acero supone del orden del 33,0 % por conversión al oxígeno LD, y de un 67,0 % aproximadamente procedente del horno eléctrico de arco.

1.1.1.1. El convertidor al oxígeno

El proceso comienza con la carga de la chatarra en el convertidor y del arrabio posterior. El arrabio producido en el horno alto, después de su posterior tratamiento de desulfuración y en su caso de desiliciación y defosforación externas, contiene impurezas y elementos que deben de eliminarse o variarse para obtener las características del acero deseado.

Se realiza el afino del arrabio mediante el soplado con oxígeno en el convertidor de la acería LD. Los objetivos del proceso de afino son la descarburación del arrabio, la oxidación de los elementos perjudiciales que pasarán a la escoria (reducción del contenido en silicio, manganeso y fósforo) y la desoxidación (reducción del contenido de oxígeno por efecto del ferrosilicio y/o aluminio, es decir el calmado del acero), y el ajuste de composición y temperatura a los niveles requeridos, obteniéndose un acero de alta calidad con bajos contenidos de nitrógeno. El procedimiento LD consiste en la inyección de oxígeno mediante una lanza refrigerada, por la parte superior del convertidor.

Las principales materias primas cargadas en el convertidor son: el arrabio líquido, la chatarra y en su caso el mineral o sinterizado, las adiciones o fundentes y el oxígeno.

El convertidor se voltea para la colada del acero y de la escoria evitando contaminación entre productos. En la fase final de colada del acero se añaden ferroaleaciones y elementos desoxidantes para mejorar su composición.

1.1.1.2. El horno eléctrico de arco

La ruta de fabricación de acero mediante el horno eléctrico de arco se basa en la fusión de chatarras. La energía térmica, necesaria para la fusión, proviene del arco eléctrico que se produce (o salta) entre los electrodos del horno.

Algunas ventajas de la fabricación de acero en horno de arco eléctrico son, que se pueden emplear todo tipo de cargas (chatarra, hierro de reducción directa, arrabio, etc.), baja inversión comparada con la ruta integral y alta eficiencia del proceso.

El proceso del horno eléctrico de arco tiene el siguiente modelo y secuencia de operaciones:

- *Carga de la chatarra* por la parte superior, después de la apertura total de la bóveda del techo. La chatarra se transporta hasta el horno en “cestas” que permiten su apertura por la parte inferior.

- *Fusión de la chatarra.*

• *Oxidación y defosforación* mediante la continua inyección de oxígeno que produce la formación de óxido de hierro.

- *Calentamiento.*

- *Colada.*

La fase final de la fabricación del acero, para transformarlo en productos útiles, es la solidificación. Los procesos de solidificación son los siguientes:

- Colada del acero sobre moldes con la forma de la pieza que se desea obtener.

• Colada del acero líquido sobre moldes (lingoteras) para su transformación posterior por deformación en caliente, conformando semiproductos o productos acabados.

• Colada continua, colando el acero en un molde abierto por el fondo del que se extrae en forma continua el producto solidificado en forma de planchones, redondos, etc.

La colada continua es actualmente el proceso más utilizado.

1.2. PRODUCCIÓN DE RESIDUOS SIDERÚRGICOS

La industria del acero y dentro de su amplia gama de producción genera una gran cantidad de residuos. Los principales residuos producidos son los siguientes:

- **Residuos sólidos**

* *Escorias* (de horno alto, de acerías y de procesos de desulfuración).

* *Lodos* (de horno alto, de acerías, de laminación en caliente y de tratamiento de aguas).

* *Polvos* (de materias primas, de plantas de sinterización/peletización, de horno alto y de acerías).

* *Cascarilla* (de laminación).

* *Refractarios* (de horno alto y de acerías).

- **Emisiones gaseosas**

* CO , CO_2 , SO_x , NO_x , SH_2 y NH_3 (de horno alto, de plantas de sinterización/peletización y baterías de coque).

- **Otros residuos**

* *Disolventes aromáticos, clorados y alifáticos.*

* *Aceites y grasas.*

* *Aguas residuales.*

* *Productos varios.*

1.3. LAMINACIÓN EN CALIENTE

El acero, fundido, afinado y colado no tiene la forma física ni las características tecnológicas necesarias para satisfacer las especificaciones correspondientes a cada tipo de acero. Con objeto de obtener las formas, dimensiones y propiedades que necesita, el acero se somete a procesos de conformación y/o acabado [3]. Estos procesos se realizan a partir del producto sólido bruto y se pueden clasificar en los siguientes:

- Procesos de conformación: *laminación y forja*.
- Procesos de acabado: *deformación en frío* (laminación, trefilado, etc.), *recubrimientos y soldadura*.
- Procesos modificadores de las propiedades del acero: *tratamientos térmicos y tratamientos termomecánicos*.

El proceso de conformación más importante, en cuanto a la cantidad y variedad de productos de acero que comporta, es el proceso de *laminación en caliente*. La producción de laminados en caliente fue en el año 2001 de 14931 miles de toneladas, con un aumento del 2,3 % respecto a las 14591 miles de toneladas obtenidas en el año 2000 [1]. En el año 2002 la producción de laminados en caliente, según datos provisionales [2] fue de 15991 miles de toneladas, con un aumento del 7,1 % respecto a las 14931 miles de toneladas obtenidas en el año 2001. De la producción total de acero, más del 90,0 % se transforma por laminación en productos acabados.

La *laminación* consiste en hacer pasar el material entre dos rodillos o cilindros, que giran a la misma velocidad y en sentido contrario, y reducir la sección transversal del producto de acero, mediante la presión ejercida por éstos. La laminación permite obtener productos de sección constante como son los perfiles estructurales, las barras y el alambón y también productos planos (chapas, etc.).

La resistencia a la deformación del acero disminuye a medida que aumentamos la temperatura de conformación. Consecuentemente, la deformación del acero a alta temperatura es posible, con un gasto energético mínimo. Además, la deformación plástica a alta temperatura conlleva una recristalización de la estructura, sin aumento de deformación. Este proceso de recristalización, durante la laminación, y el endurecimiento que experimenta el acero laminado a bajas temperaturas, sirve para clasificar los métodos de conformación del acero:

- Deformación en caliente por encima de la temperatura de recristalización, aproximadamente alrededor de 800 a 1200 °C.

- Deformación en frío por debajo de la temperatura de recrystalización.

Debido a que la laminación en caliente se realiza a elevadas temperaturas, el material debe estar a la temperatura adecuada, tanto en la superficie como en el interior (empapado). En consecuencia, es necesario calentar los productos de entrada, lo que se realiza en los hornos de recalentar.

Una vez que los lingotes, desbastes o palanquillas han alcanzado la temperatura de laminación se procede a su extracción del horno y a su introducción en la primera caja de laminación, que se denomina desbaste del tren, continuando el proceso de deformación en las cajas posteriores. A la salida de la última caja se encuentran las instalaciones de enfriamiento del acero.

En la actualidad gran parte de la producción de aceros se lamina directamente a su forma final desde el producto colado en continuo. Solamente algunos aceros especiales se laminan en dos etapas con la obtención de un producto intermedio, que en ocasiones experimenta un proceso de inspección y acondicionamiento superficial. Este proceso de laminación con un producto intermedio que se enfría hasta la temperatura ambiente y se vuelve a recalentar, se denomina *laminación a dos calores* y el proceso en una etapa *laminación a un calor*.

Durante el proceso de laminación en caliente se produce un proceso de formación de capas de óxido sobre el acero a alta temperatura, que da lugar a unos residuos sólidos denominados *cascarilla de laminación*.

1.3.1. CASCARILLA DE LAMINACIÓN

Este subproducto siderúrgico procede del tren de laminación del proceso de laminación en caliente del acero. La formación de la cascarilla depende de diversos factores como son: la atmósfera del horno de recalentar, su temperatura y tiempo de empape, el contenido en SO₂ en los gases del horno, las características físicas y composición del acero, los elementos residuales o aleantes de éste, etc.

En la cascarilla están presentes, además de hierro en forma elemental, tres tipos de óxidos de hierro: wustita (FeO), hematites (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). La composición química de la cascarilla varía en función del tipo de acero a producir y del proceso empleado. El contenido de hierro es normalmente de un 70,0 % y contiene trazas de metales no férreos y compuestos alcalinos. La cascarilla está contaminada con restos de lubricantes, otros aceites y grasas procedentes de derrames de los equipos asociados a las operaciones de laminación. El contenido en aceites suele variar entre un 0,1 y un 2,0 %, pudiendo llegar hasta un 10,0 %.

La cascarilla está formada por partículas de naturaleza escamosa, con un tamaño de partícula generalmente menor de 5,0 mm. La distribución de tamaño depende del punto del proceso en el que se genere. Las partículas más pequeñas de la cascarilla (tamaño de partícula $< 0,1$ mm), denominadas *lodo de cascarilla*, se recogen generalmente en las unidades de tratamiento del agua de proceso localizadas cerca de los laminadores.

La cascarilla es el componente mayoritario del material residual ferroso, suponiendo un 30,0 - 35,0 % del residuo total producido en el proceso del acero. La cantidad de cascarilla generada por tonelada de acero depende del área superficial del producto y es menor para secciones grandes que para productos largos. Dependiendo del proceso y de la naturaleza del producto, el peso de cascarilla puede variar de 20 a 50 kg/t de producto laminado en caliente. Una media típica de la producción específica de este residuo es de 35 - 40 kg/t. En España se generan alrededor de 44000 toneladas/año de cascarilla [4,5].

1.3.1.1. Reciclado y tratamiento de la cascarilla de laminación

La cascarilla por su alto contenido en hierro metálico y bajo contenido en metales no férreos y compuestos alcalinos, es un residuo idóneo para su reciclado directamente al horno alto vía planta de sinter [4,6]. Aproximadamente el 90,0 % de la cascarilla se recicla directamente en la propia industria siderúrgica y pequeñas cantidades se utilizan para ferroaleaciones, en plantas cementeras y en la industria petroquímica [7-14].

La cascarilla gruesa se recicla prácticamente al 100 % vía planta de sinterización y la cascarilla más fina o lodo de cascarilla, que está más contaminada de aceites, acaba en el vertedero.

Se considera reutilizable al sinter sin pretratamiento la cascarilla con tamaño de partícula entre 0,5 y 5 mm y un contenido en aceites menor del 1,0 %. La cascarilla con un contenido en aceites mayor del 3,0 % debe de ser tratada previamente, ya que este contenido de aceites puede producir incremento de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y dioxinas y problemas en los sistemas de purificación de gases residuales. El lodo de cascarilla no puede ser reutilizado vía sinter, ya que las partículas finas contienen aceites en un alto grado (5,0 - 20,0 %) y normalmente es tratado como residuo siendo depositado en vertedero [15]. Si se reciclara este lodo el coste del tratamiento sería elevado y podría superar el valor de los materiales convencionales a los que reemplazaría, haciendo inviable desde el punto de vista económico dicho tratamiento.

Existen numerosos tratamientos para la eliminación de los aceites [6,16-30] contenidos en la cascarilla y en el lodo antes de su reciclado vía planta de sinterización. Los *métodos convencionales* de eliminación de aceites incluyen tratamientos físico-químicos y térmicos. En el tratamiento físico-químico los residuos con aceites son mezclados con cal y el producto obtenido puede ser introducido a la planta de sinter o bien puede ser cribado, introduciendo la fracción gruesa (> 1 - 2 mm), que contiene menos de un 0,2 % de aceites, al sinter. En el tratamiento térmico se trata la cascarilla o lodo en un horno rotatorio a una temperatura entre 450 - 550 °C, obteniendo un producto libre de aceites. Este producto puede ser llevado a la línea de sinterización o aglomerado con otros residuos [6]. Este proceso, comparado con el tratamiento físico-químico, tiene la desventaja de que conlleva un 50,0 % más de inversión y costes de operación.

Se están investigando también *tratamientos biológicos* [31], sin embargo su aplicación es difícil debido a que conllevan tiempos largos de tratamiento y la eficiencia para eliminar aceites es baja. Otros métodos que también se utilizan son, la *formación de pelets y briquetas* [32,33] para reciclar al horno alto y al convertidor, *métodos de lavado y flotación* [29] y más recientemente se está investigando la *reducción de la cascarilla o*

lodo con un agente reductor (coque) y aditivos (escorias de horno alto) utilizando el propio aceite contenido en la cascarilla como agente reductor [30].

Los principales beneficios medioambientales conseguidos con el reciclado de la cascarilla son la reducción de residuos y el aprovechamiento de su contenido de hierro como materia prima.

1.4. PROBLEMÁTICA SOBRE EFLUENTES LÍQUIDOS QUE CONTIENEN METALES

Es evidente que existe una preocupación sobre los problemas medioambientales a nivel mundial, especialmente con todos aquellos que conlleven algún tipo de operación química. Los efluentes líquidos no sólo deben ser controlados si no que deben de ser vertidos de forma que sean inocuos para el medio ambiente. Una gran cantidad de industrias (producción de hierro y acero, industria de metales no-ferrosos, minería, manufactura de pigmentos, etc.) son responsables de contaminar el medio ambiente a través de los metales pesados contenidos en sus aguas residuales [34]. Por lo tanto se necesita eliminar las sustancias tóxicas y los metales procedentes de las distintas industrias contenidos en estos efluentes.

Los metales son contaminantes no-biodegradables y se pueden acumular en los tejidos vivos. Muchos metales tienen efectos nocivos sobre los seres vivos [35,36]. Algunos de los metales más contaminantes son: arsénico, boro, cadmio, cinc, cobre, cromo, mercurio, plomo, etc. Entre ellos caben destacar el cobre, el cadmio, el cinc y el plomo, metales a los que está dedicada la investigación llevada a cabo en esta Memoria de Tesis Doctoral.

El *cobre*, elemento traza esencial en seres humanos, es un metal muy utilizado en la industria que produce numerosos problemas de salud y en gran cantidad puede ser letal. Los síntomas de envenenamiento producido por cobre incluyen náuseas, vómitos, desordenes gástricos, apatía, anemia, calambres, convulsiones, coma e incluso muerte. La inhalación continuada de sprays se relaciona con un incremento en el cáncer de

pulmón [36]. La presencia de *cadmio* en agua puede causar trastornos agudos y crónicos como enfisema, hipertensión y daños renales. Los efectos crónicos producidos por el cadmio se producen principalmente en los pulmones y los riñones [37]. Este metal también ha sido implicado como un agente cancerígeno con respecto al cáncer de próstata [38]. El *cinc* y la mayoría de sus compuestos muestran muy baja toxicidad comparada con la mayoría de los otros metales pesados. Algunos síntomas de intoxicación aguda producida por cinc son desordenes gastrointestinales, diarreas, náuseas, vómitos y dolor abdominal. En dosis excesivas de cinc aparecen síntomas tales como letargo, leve ataxia y dificultades en la escritura [36]. El *plomo* tiene efectos adversos en la sangre debido a que este elemento puede inhibir casi todos los pasos de la biosíntesis de la hemoglobina y la globulina. Otro órgano afectado por el plomo es el riñón. La hipertensión también puede aparecer como consecuencia de dosis altas de plomo en el cuerpo humano. Este metal también está considerado como un agente cancerígeno [36].

En la Tabla 1.1 se pueden observar los valores límites de los vertidos de los metales considerados como contaminantes, según la legislación española en su Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas [39].

Tabla 1.1. Valores límites de vertidos de metales.

Metal	Valores límites (mg/L) *
Aluminio	2,0 - 1,0
Arsénico	1,0 - 0,5
Bario	20,0
Boro	10,0 - 2,0
Cadmio	0,5 - 0,1
Cinc	20,0 - 3,0
Cobre	10,0 - 0,2
Cromo (III)	4,0 - 2,0
Cromo (VI)	0,5 - 0,2
Estaño	10,0
Hierro	10,0 - 2,0
Manganeso	10,0 - 2,0
Mercurio	0,1 - 0,05
Níquel	10,0 - 2,0
Plomo	0,5 - 0,2
Selenio	0,1 - 0,03

* El límite se refiere al elemento disuelto, como ión o en forma de complejo.

Existen numerosas técnicas para la purificación del agua y eliminación de metales contenidos en efluentes acuosos. Unas son métodos estabilizados y otras están en fase de experimentación [40-43]. A menudo, la combinación de varios procesos de tratamiento da a los efluentes acuosos la calidad deseada.

1.4.1. POSIBILIDADES DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES QUE CONTIENEN METALES EN SOLUCIÓN

A continuación se recogen diferentes procesos, que aunque se aplican en la recuperación y beneficio de diversos metales, también tienen un elevado grado de efectividad y aplicabilidad para la eliminación de metales contenidos en efluentes acuosos.

1.4.1.1. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido [44-47] es un proceso mediante el cual un soluto se distribuye entre dos fases líquidas inmiscibles, las cuales se han puesto en contacto lo más íntimamente posible. En esta operación, la fase acuosa que contiene al metal, que se quiere separar de otros, se pone en contacto mediante agitación con una fase orgánica que contiene al agente de extracción diluido en un diluyente orgánico. Como consecuencia de este contacto se producen una serie de reacciones químicas, distribuyéndose el metal o soluto entre las dos fases y definiéndose un coeficiente de distribución del metal, D_{Me} como la relación entre las concentraciones analíticas totales del metal en las fases orgánica y acuosa:

$$D_{Me} = \frac{[Me^{n+}]_{org}}{[Me^{n+}]_{ac}} \quad (1.1)$$

Cuando existen varios metales en la disolución, cada uno tendrá su correspondiente valor del coeficiente de distribución y la posibilidad de separación de los metales 1 y 2 vendrá dada por el valor del factor de separación, $\beta_{Me1/Me2}$, que se define como la relación entre los coeficientes de distribución de estos metales:

$$\beta_{\text{Me1/Me2}} = \frac{D_{\text{Me1}}}{D_{\text{Me2}}} \quad (1.2)$$

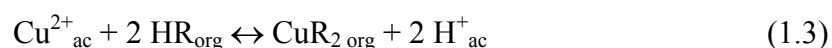
Las fases obtenidas después de la extracción se denominan: *extracto* la fase orgánica, que contiene la especie extraída, y *refinado* la fase acuosa tratada.

Para recuperar el metal extraído (retenido) en la fase orgánica, ésta se pone en contacto con una nueva disolución acuosa, transfiriéndose el metal a la misma. Esta fase acuosa suele ser el electrolito gastado de la operación de electroobtención del metal.

En esta operación, la transferencia del metal de una fase a otra se realiza poniendo, en contacto íntimo mediante agitación, ambas fases. El equipo más empleado para ello es el mezclador-sedimentador.

De acuerdo con las reacciones químicas por las que son extraídos los metales, los agentes de extracción se clasifican en tres grandes grupos:

- Agentes de extracción ácidos, también llamados *catiónicos* ya que el equilibrio de extracción de los metales viene representado por la reacción, en el caso del cobre [48,49]:



donde HR representa al agente de extracción y ac y org a las fases acuosa y orgánica, respectivamente.

- Agentes de extracción básicos, también llamados *aniónicos*. En este caso el metal necesita formar un anión en la fase acuosa debido a que el mecanismo de extracción es de intercambio de aniones. El equilibrio de extracción viene representado por la reacción, en el caso del cadmio:



• Agentes de extracción neutros, también considerados como agentes de extracción por *solvatación*, ya que la extracción de las especies metálicas tiene lugar por donación de un par de electrones de un átomo donador del agente de extracción a la especie metálica. En este caso no se puede definir un mecanismo general de extracción, ya que este es muy dependiente del tipo de agente de extracción, si se puede generalizar diciendo que la extracción de los metales es mediante especies metálicas neutras [50].

Esta técnica ha encontrado amplia aplicación industrial en la recuperación de metales, especialmente en el caso del uranio y el cobre [51].

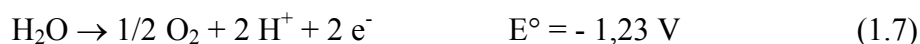
Existen diversos tipos de agentes de extracción aplicados a la recuperación de los metales estudiados en esta Memoria, muchos de los cuales se conocen con el nombre que les dan las casas comerciales que los fabrican. Algunos agentes de extracción conocidos son: *LIX* [52-58], *Acorga* [59-63], *MOC* [64-66], *Kelex* [67-70], *Cyanex* [71-73], *DBBP* [74,75], *TOPO* [76] y *TBP* [77].

El cobre presente en la disolución acuosa obtenida en la etapa de reextracción se recupera, universalmente, mediante deposición electroquímica en un cátodo de cobre por el proceso de *electroobtención* [47,78,79]. Industrialmente los cátodos son láminas de acero inoxidable o cobre puro y los ánodos están formados por aleaciones de plomo.

La reacción en el cátodo es:



Y la reacción en el ánodo:



La reacción neta indica que bajo la aplicación del potencial adecuado el cobre comienza a depositarse en el cátodo y el oxígeno se forma en el ánodo.

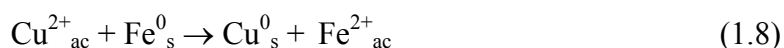
Aparte del cobre, el cinc y el cadmio también se obtienen por procedimientos electrolíticos [50].

1.4.1.2. Cementación

Uno de los métodos más comunes de precipitar un metal contenido en un medio acuoso es por un proceso denominado cementación, que básicamente es, un proceso de reducción electroquímica.

La cementación es un proceso heterogéneo en el que el agente reductor es un metal menos noble que el metal presente en la disolución y que se quiere cementar. La reacción tiene lugar mediante la transferencia de electrones en la superficie del sólido, cementando el metal más noble sobre la superficie del metal añadido.

En el caso del cobre, el agente de cementación de uso más común es el hierro [80-82]. La reacción global de cementación, aplicada a este elemento, se representa por la ecuación siguiente [83]:



donde ac y s representan a las fases acuosa y sólida, respectivamente.

El cobre cementado es un cobre impuro (pureza del 80,0 - 95,0 %), que contiene cantidades apreciables de hierro, por lo que es necesario un tratamiento para su purificación, aunque en algunos casos un simple lavado con agua a presión permite separar el cobre de la superficie metálica.

El cobre cementado se obtiene como un material en forma de polvo, cuya purificación, para dar lugar a un producto refinado, puede llevarse a cabo mediante:

- Una disolución en ácido sulfúrico y en presencia de oxígeno, con lo que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} que se puede precipitar y filtrar. La disolución de sulfato de cobre (pura)

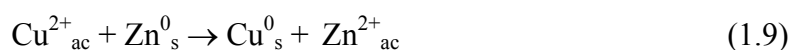
obtenida se trata a presión en atmósfera de hidrógeno y a alta temperatura para obtener cobre en polvo.

- Una digestión con sulfato de cobre, que desplaza el hierro contenido en el cobre metálico.

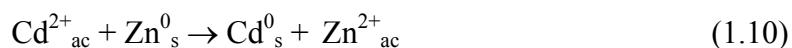
Algunas ventajas encontradas en la operación de cementación, para el caso del cobre son:

- Es un método simple, si hay una fuente suministradora de hierro.
- Es una operación efectiva para cualquier concentración de cobre en la disolución de partida, incluso en disoluciones diluidas.
- Es posible operar con disoluciones impurificadas por otros metales.

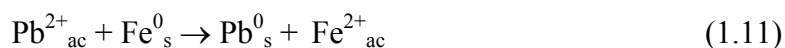
Otro agente cementante que se utiliza también para recuperar cobre es el cinc [84]. La reacción de cementación en este caso está representada por la ecuación:



En la recuperación de cadmio, también se emplea cinc como cementante [35,84,85]:



Para eliminar iones plomo algunos autores han utilizado hierro [86]:



1.4.1.3. Cambio iónico

Un proceso de cambio iónico es una reacción química reversible entre un ión de un cambiador iónico sólido (resina) y un ión en disolución del mismo signo eléctrico. Desde el punto de vista operativo es un método sólido-líquido, ya que las resinas de intercambio iónico son sólidas y la operación global incluye una etapa de carga, lavado y elución. En base a su reactividad las resinas se clasifican según los grupos funcionales responsables del intercambio con los metales o elementos presentes en el medio acuoso. En la Tabla 1.2 se observan los diferentes tipos de resinas de cambio iónico.

Las resinas *ácidas* son capaces de intercambiar cationes, por eso se les conoce también con el nombre de resinas catiónicas, el mecanismo de intercambio puede representarse por la ecuación general:

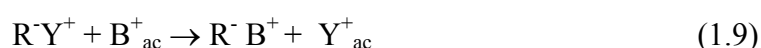
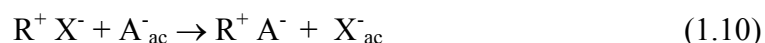


Tabla 1.2. Tipos de resinas de cambio iónico.

Tipo	Grupo funcional
Ácidas fuertes	R-SO ₃ H
Ácidas débiles	R-COOH
Básicas fuertes	R-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃
Básicas débiles	R-CH ₂ N(CH ₃) ₂

Las resinas *básicas* intercambian aniones y por eso se les llama también resinas aniónicas. En este caso el mecanismo viene representado por una ecuación del tipo:



Desde el punto de vista operativo el proceso de cambio iónico se lleva a cabo en columnas, ya sean de lecho fijo o de lecho fluidizado. En el caso de las columnas de lecho fijo normalmente se trabaja con flujo descendente de la disolución que contiene el elemento que se quiere separar. En las columnas de lecho fluidizado la disolución que contiene al elemento que se quiere retener es alimentada por la parte inferior del lecho.

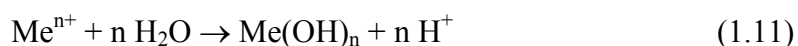
La operación de cambio iónico se ha aplicado en procesos de separación de muchos metales, es muy difícil dar una regla de cual es la mejor para cada caso y es necesario investigar cada problema para encontrar la mejor resina para la situación concreta.

Las resinas de cambio iónico para la retención selectiva de cobre se utilizan en casos especiales, como por ejemplo para la recuperación de metales disueltos en aguas residuales de galvanoplastia [87-89]. Algunas resinas utilizadas para separar cobre de cadmio y níquel son las resinas catiónicas siguientes: *Dowex A1*, *Dowex XF-4195*, *Dowex XF-4196*, *Duolite ES-63*, etc. [47]. La recuperación de cadmio en disolución con resinas de cambio iónico ha sido estudiada con la resina *Lewatit TP260* [37] y otras [90-93]. Para eliminar plomo una resina utilizada es la *Amberlite IR-120* [94]. El cambio iónico también se ha utilizado para recuperar cinc [90].

1.4.14. Precipitación

El método estándar para eliminar metales pesados de efluentes acuosos es la precipitación química de hidróxidos, sulfuros y carbonatos [90,95]. En este procedimiento se adiciona un agente precipitante a la disolución, para que la parte aniónica del mismo se combine con el ión metálico y forme un nuevo compuesto metálico insoluble.

Esta forma de precipitación suele ser rápida, en el caso de los hidróxidos, además estos pueden formarse por reacciones de hidrólisis como:



El proceso de precipitación del hidróxido es el que se utiliza más a menudo debido a que es un proceso simple, fácil y económico cuando se utiliza $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal). También se utiliza en ocasiones como precipitante NaOH . Los valores de solubilidad teóricos mínimos para la mayoría de los hidróxidos de los metales son muy bajos; sin embargo, estos niveles son raramente logrados en la práctica debido a la mala separación sólido/líquido, velocidades de reacción lentas, fluctuaciones de pH y la presencia de otros cationes y agentes complejantes en el efluente residual. Los datos de la literatura [96-98] indican que

los procesos de precipitación de los hidróxidos pueden reducir la concentración de cobre, plomo y cinc en el tratamiento de efluentes hasta 0,5 mg/L con el adecuado control del pH, purificación y filtración.

La precipitación de sulfuros es un proceso muy efectivo para eliminar metales, entre otros el cobre. El procedimiento necesita de un tratamiento con H₂S a pH controlado [90]. El gas sulfhídrico se disuelve en una solución acuosa y proporciona un ión sulfuro para la reacción de precipitación que ocurre de la siguiente manera:



La reacción se encuentra favorecida operando en condiciones de acidez baja. Este proceso es capaz de reducir la concentración de cobre, cinc y plomo a menos de 0,1 mg/L [99]. En este caso debemos de tener en cuenta que la toxicidad del sulfuro y el olor que hacen que este proceso de precipitación sea menos atractivo.

El cadmio y el plomo pueden también ser precipitados como carbonatos del metal respectivo [90,100].

1.4.1.5. Membranas líquidas

Los procesos de separación mediante membranas se basan en la utilización de una barrera semipermeable entre dos fases, que impiden el contacto íntimo entre ellas, pero que permiten el paso selectivo de moléculas a su través. Si la barrera semipermeable además incorpora un líquido inmiscible con el medio acuoso, que permite el transporte selectivo en ciertos solutos, surge la tecnología de separación mediante *membranas líquidas* [101].

Las membranas líquidas combinan en una sola etapa las operaciones de extracción y reextracción [101,102]. La membrana formada por una capa porosa, está rodeada por ambos lados de sendas soluciones acuosas, por un lado la alimentación, y por otro la solución de reextracción. Se trata de un proceso en el que el producto (metal) pasa de la alimentación a la solución de reextracción a través de la membrana, produciéndose una serie de fenómenos:

- Difusión del producto P desde la alimentación a la membrana.
- Transferencia de materia hacia el interior de la membrana.
- Difusión a través de la membrana.
- Transferencia de materia hacia el exterior de la membrana.
- Difusión del producto a la solución de reextracción.

Se han desarrollado dos configuraciones para los procesos que implican el uso de membranas líquidas:

- *Membranas líquidas no soportadas*, que incluyen:

- * Membranas líquidas de volumen (MLV): Son las más simples. Se forman poniendo en contacto directamente una disolución orgánica con dos fases acuosas.

- * Membranas líquidas en emulsión (MLE): En ellas una capa de fase orgánica está rodeando gotas de la solución de reextracción, formando una emulsión, que a su vez se pone en contacto con la disolución que contiene al metal.

- *Membranas líquidas soportadas (MLS)*: La fase orgánica está contenida entre los poros de una membrana polimérica generalmente hidrófoba.

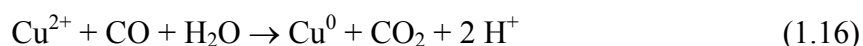
En la actualidad, las tecnologías de membranas líquidas están ganando importancia en el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metales. Se han realizado numerosos estudios sobre extracción de distintos metales en diferentes medios y con distintos agentes de extracción. Algunos de los metales más estudiados han sido los siguientes: *metales alcalinos* [102-104], *alcalino-térreos* [102], *cromo (VI)* [105,106], *mercurio (II)* [107], *cobalto (II)* y *níquel (II)* [108], *hierro (III)* [109], *cobre (II)* [55,110-121], *cadmio (II)* [122-126], *cinc (II)* [127-130], *plomo (II)* [131] y *otros varios* [102, 132-136].

1.4.1.6. Reducción con gas

Un gas empleado en la obtención de metales (normalmente como polvos) es el *hidrógeno*. En este caso la reducción de metales divalentes responde a la reacción:

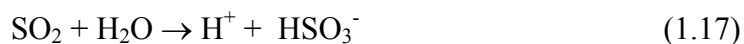


Para la precipitación de cobre de medios acuosos se usa también el *monóxido de carbono*. La reacción es:



En comparación con el hidrógeno esta reacción suele ser más lenta, hecho que puede ser debido a que el CO reacciona primero con el agua para formar H_2 , que participa en la reacción de reducción del metal.

El *dióxido de azufre* es otro gas empleado en la reducción del cobre. La reacción transcurre en dos etapas:



Se puede observar que en todos los casos se producen protones como consecuencia de la reacción de reducción, por lo que se hace necesario ir añadiendo al sistema un álcali para neutralizar el exceso de acidez.

1.4.2. ALTERNATIVAS A LOS PROCESOS CONVENCIONALES

La utilización de diferentes residuos industriales como materiales adsorbentes en procesos de retención o eliminación de metales en efluentes acuosos ha empezado a desarrollarse recientemente, con objeto, por un lado de buscar rutas alternativas para el reciclado de los residuos, y por otro buscando materiales baratos que puedan reemplazar, en determinados estadios a materiales adsorbentes convencionales y de mayor coste económico. Teniendo en cuenta que la cascarilla de laminación tiene un alto contenido en compuestos de hierro (FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4) y hierro metálico, se puede considerar como un material barato y de relativamente fácil adquisición, para la eliminación de metales base, como el cobre, el cadmio, el cinc y el plomo presentes en los efluentes acuosos.

Según la literatura, diferentes adsorbentes se han utilizado anteriormente para el tratamiento de efluentes que contienen metales en solución. Diversos autores han publicado estudios realizados con distintos tipos de adsorbentes. Algunos de los principales materiales empleados para la eliminación de metales pesados contenidos en medios acuosos son: *suelos* [137-154], *zeolitas* [155-164], *goetitas* [165-174], *cianita* [175], *otros tipos de minerales y rocas* [176-199], *celulosas* [200,201], *sedimentos de ríos* [202], *nódulos de manganeso* [203], *alúmina* [204], *carbón activado* [205-227], *bioadsorbentes* [42,215,228-265], *óxidos de hierro* [266-274], *serrín* [275,276], *ácido húmico* [277], *diferentes tipos de lodos* [278-285] que tienen capacidad para adsorber metales pesados.

En lo que se refiere a residuos de la industria siderúrgica, algunos autores han estudiado la utilización de *lodos de horno alto* como materiales adsorbentes de determinados iones metálicos en solución acuosa [286-289], dado que sus contenidos en óxidos de hierro y carbón confieren a dicho material una elevada capacidad de adsorción. Otros residuos siderúrgicos que se han aplicado para la eliminación de metales han sido las *escorias de horno alto* [290-293] y las *escorias de horno eléctrico* [294].

Se han utilizado también como adsorbentes de metales otros residuos, como el *lodo rojo*, procedente de la industria del aluminio [295-297], *residuos de la industria del cemento* [298] y *otros* residuos variados [299-306].

1.5. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El interés científico que presenta el estudio de los nuevos sistemas de eliminación de metales en solución acuosa por residuos industriales y la posibilidad de aplicación práctica de los mismos, hace que en la presente Memoria se estudie la utilización de la cascarilla procedente del proceso de laminación en caliente del acero, como material para eliminar iones metálicos en solución acuosa del que se tiene poca información en este campo, estudiándose alguna de las variables que pueden afectar al proceso y la cinética de eliminación, lo que permitirá abordar el aprovechamiento de este subproducto siderúrgico como adsorbente de ciertos iones contenidos en efluentes líquidos.

El objetivo de la investigación llevada a cabo en esta Memoria de Tesis Doctoral es estudiar la posibilidad de eliminación de ciertos metales (Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Pb (II)) contenidos en disoluciones acuosas mediante cascarilla y estudiar también los procesos de desorción de los metales contenidos en la cascarilla cargada con los mismos.

Se pretende por lo tanto contribuir tanto desde el punto de vista tecnológico/científico como desde el punto de vista práctico al mejor conocimiento de estos procesos de eliminación, así como también contribuir a un nuevo uso y aprovechamiento de un material barato de la industria siderúrgica, como es la cascarilla de laminación, para la eliminación de ciertos metales tóxicos presentes en efluentes acuosos, procedentes de diferentes industrias.

II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIAL Y REACTIVOS QUÍMICOS UTILIZADOS

A continuación se describen las características del material y de los reactivos empleados, así como sus métodos de preparación.

2.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CASCARILLA DE LAMINACIÓN

El material utilizado en la investigación llevada a cabo en la presente Memoria ha sido cascarilla de laminación, procedente de una acería eléctrica del norte de España. La cascarilla es un subproducto siderúrgico que procede del proceso de laminación en caliente del acero. Es el resultado de un proceso de formación de capas de óxido de hierro sobre el acero a alta temperatura.

En la cascarilla están presentes, además de hierro en forma elemental, tres tipos de óxidos fundamentalmente:

- wustita (FeO)
- hematites (Fe_2O_3)
- magnetita (Fe_3O_4)

Normalmente la cascarilla está contaminada con trazas de lubricantes, otros aceites y grasas procedentes de derrames de los equipos asociados a las operaciones de laminación en caliente. También contiene un pequeño porcentaje de metales no férreos y compuestos alcalinos (C, S, P, Ca, Mg, etc.).

Previamente a la realización de los ensayos se secó la cascarilla a 80 °C durante 24 h. La cascarilla presentaba una humedad inicial del 5,0 %.

A continuación se describen los ensayos llevados a cabo para caracterizar la muestra de cascarilla empleada en el estudio realizado en esta Memoria.

2.1.1.1. Distribución granulométrica

La Figura 2.1 muestra la curva granulométrica de la cascarilla de laminación utilizada en este estudio. Se observa en la Tabla 2.1 que un 70,7 % del peso acumulado de la cascarilla presenta un tamaño de partícula $\geq 0,125$ mm.

La cascarilla se ha pasado por un tamiz, eligiendo para los ensayos llevados a cabo en el estudio realizado en esta Memoria la fracción menor de 0,5 mm, debido a que la cascarilla de este tamaño de partícula no es reutilizable al sinter sin pretratamiento [15].

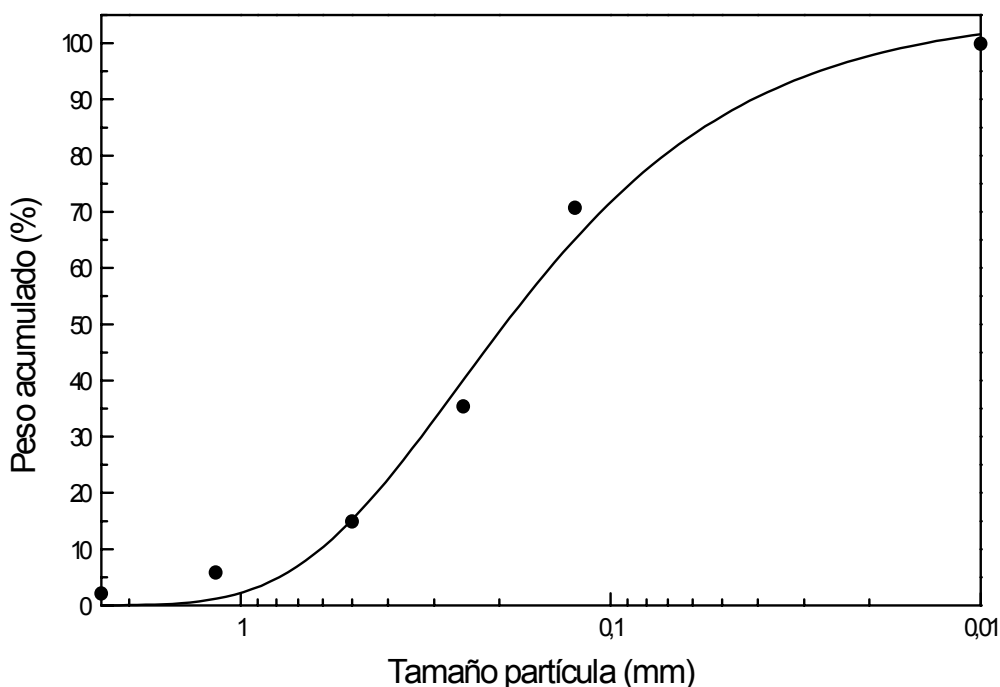


Figura 2.1. Curva granulométrica de la cascarilla de laminación.

Tabla 2.1. Distribución granulométrica de la cascarilla.

Tamaño (mm)	Peso (%)	Peso acumulado (%)
> 2,380	2,1	2,1
2,380 - 1,168	3,7	5,8
1,168 - 0,5	9,1	14,9
0,5 - 0,250	20,6	35,4
0,250 - 0,125	35,3	70,7
< 0,125	29,2	99,9

2.1.1.2. Composición química

Los resultados obtenidos en la determinación de la composición química de la cascarilla se observan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composición química fundamental de la cascarilla de laminación.

Elemento	Peso (%)
Fe	68,20
Mn	0,48
Cu	0,47
Si	0,25
Ca	0,13
Ni	0,11
Cr	0,07
Mg	0,05
Hf	0,04
Ho	0,04
Zn	0,03
Co	0,03
As	0,03
Ir	0,03
Sn	0,03
P	0,02
Ga	0,02
Pt	0,02
S _{total}	0,04
C _{total}	0,21

Se observa que la cascarilla está constituida principalmente de hierro con pequeñas cantidades de otros elementos: Mn, Cu, Si, C, Ca, Ni, etc. También existe en la cascarilla un 2,0 % aproximadamente de aceites y grasas.

En la Tabla 2.3 se observa el resultado del análisis del hierro, en sus diferentes estados de oxidación, contenido en la cascarilla y en una fracción de la muestra de tamaño de grano menor de 0,5 mm.

Tabla 2.3. *Análisis del hierro contenido en la cascarilla.*

Estado de oxidación	Peso (%)	Peso (%) (tamaño _{grano} < 0,5 mm)
Fe ²⁺	48,70	51,40
Fe ³⁺	12,41	10,20
Fe ⁰	7,09	7,20

El hierro contenido en la cascarilla es fundamentalmente Fe²⁺ y Fe³⁺ y una pequeña parte de hierro metálico (Fe⁰).

2.1.1.3. Caracterización mineralógica

La cascarilla de laminación es un material de morfología laminar y baja superficie específica ($S_{\text{BET}} = 0,43 \text{ m}^2/\text{g}$). En la Figura 2.2 se muestra el espectro de difracción de rayos X de una muestra de cascarilla.

En esta figura se observa que la cascarilla está constituida principalmente por una mezcla de óxidos de hierro: wustita (FeO), magnetita (FeO·Fe₂O₃), hematites (α -Fe₂O₃) y hierro metálico.

La cascarilla presenta en su composición una fracción magnética del 38,06 % (expresada en forma de magnetita equivalente - Fe₃O₄).

La apariencia morfológica de la cascarilla se muestra en la Figura 2.3, observándose una superficie heterogénea en tamaño de grano y aspecto, formada fundamentalmente por una matriz de óxidos de hierro.

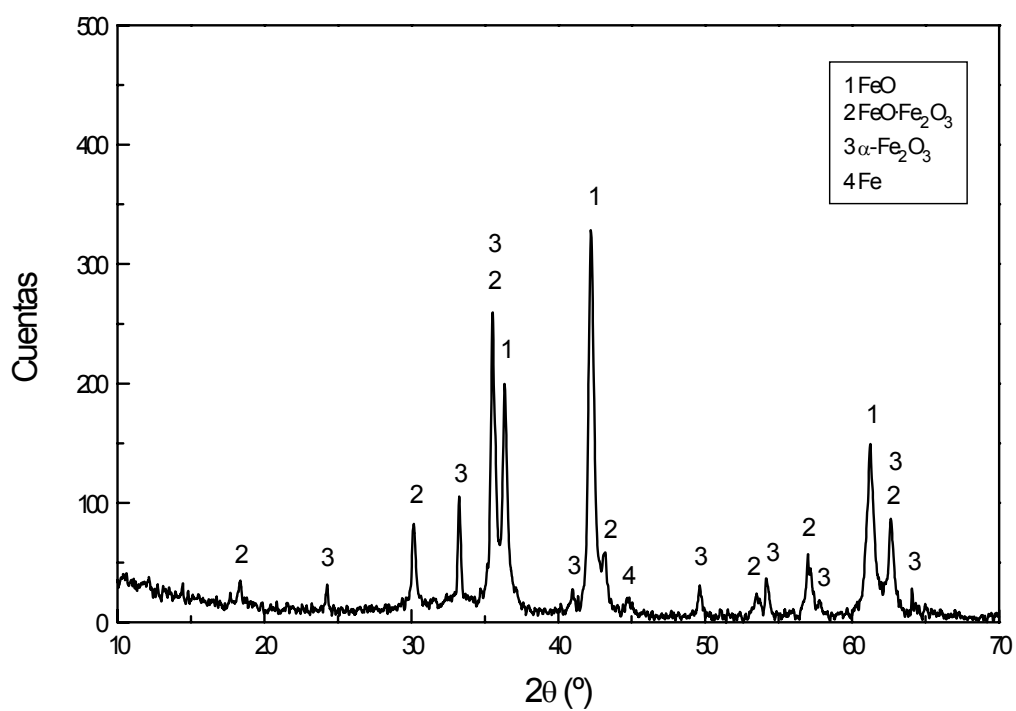


Figura 2.2. Espectro de difracción de rayos X de la cascarilla de laminación.

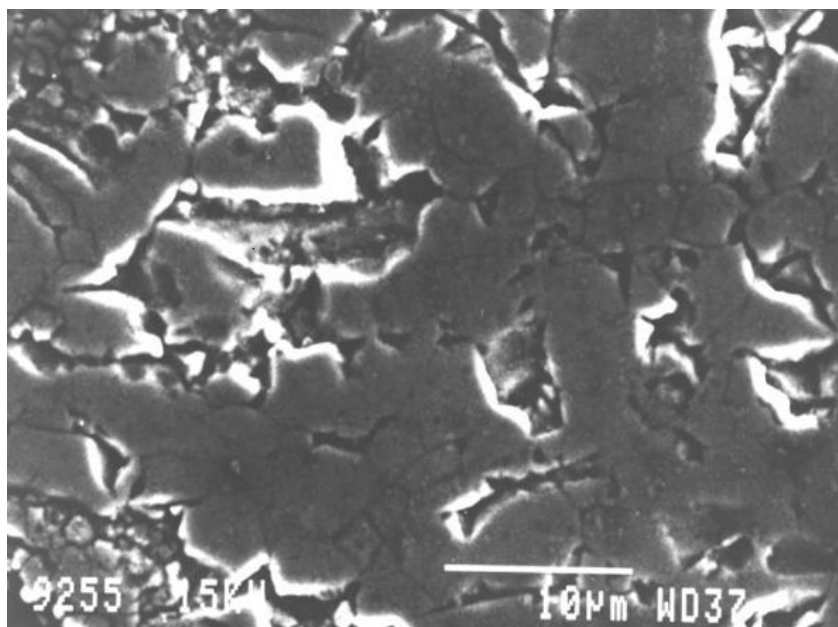


Figura 2.3. Imagen de electrones secundarios de la cascarilla.

En la Figura 2.4 se muestra el espectro de rayos X de la cascarilla, donde se observa claramente la existencia de hierro y oxígeno en la muestra como elementos mayoritarios.

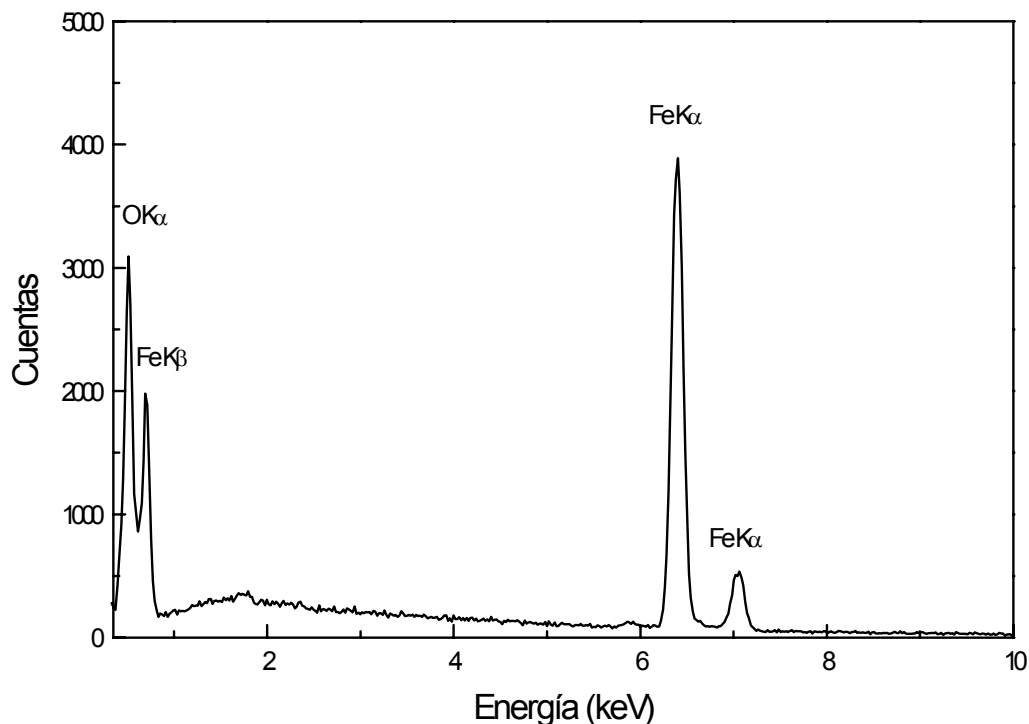


Figura 2.4. Espectro de rayos X de la cascarilla de laminación.

2.1.2. REACTIVOS QUÍMICOS

Las disoluciones acuosas se han preparado a partir del reactivo comercial adecuado, mediante pesada o medida del volumen conveniente para obtener las concentraciones necesarias y se ha disuelto éste en agua destilada, hasta el volumen requerido.

Los reactivos químicos empleados han sido: Br_2 , CH_3OH , NaHCO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HF , $(\text{CH}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2 \text{Ba}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , NH_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 y CH_3COOH , todos ellos de calidad R. A. y pertenecientes a diferentes casas comerciales.

De acuerdo con la literatura [289-291], las disoluciones de cada metal se prepararon a partir del nitrato correspondiente en un medio NaNO_3 0,01 M.

2.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para la caracterización físico-química de la cascarilla y la determinación de los distintos iones metálicos y no metálicos, ha sido necesaria la aplicación de distintas técnicas analíticas.

2.2.1. ANÁLISIS DE LA CASCARILLA DE LAMINACIÓN

2.2.1.1. Composición química de la cascarilla

La composición química de la cascarilla de laminación se ha determinado mediante fluorescencia de rayos X, utilizando un espectrómetro de emisión de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, Philips modelo PW-1404 con ánodo de Rh, tensión y corriente del generador de 100 kV y 80 mA respectivamente.

Los análisis de carbono y azufre totales se han realizado mediante combustión con oxígeno en un horno de inducción Leco modelo CS-244 y posterior detección por absorción en el IR.

2.2.1.2. Composición mineralógica de la cascarilla

La composición mineralógica se ha determinado mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Siemens modelo D-5000, equipado con un ánodo de Cu (radiación Cu K_α), filtro de Ni y monocromador de LiF para eliminar la radiación K_β , debido a que la muestra contenía hierro. La tensión y corriente del generador fueron 40 kV y 30 mA respectivamente.

La interpretación del difractograma se ha realizado por comparación con un fichero JCPDS II, que contenía datos de unas 53000 especies cristalinas.

2.2.1.3. Determinación de la magnetita equivalente

La determinación de la magnetita equivalente contenida en la cascarilla de laminación se ha realizado en un separador de laboratorio Sime modelo Forrer, equipado con un electroimán tipo “IF”. La intensidad de campo fue 4900 Gs. Se han utilizado como patrones dos probetas de magnetita preparadas previamente.

2.2.1.4. Determinación de la superficie específica

Para la determinación del valor de la superficie específica BET (S_{BET}) se ha utilizado un equipo Coulter modelo SA-3100. Se ha determinado la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K en una muestra de cascarilla previamente desgasificada a 60 °C y 10^{-5} torr durante 120 minutos. A partir de los datos de la isoterma se ha determinado el valor de la superficie específica BET.

2.2.1.5. Análisis de los cationes metálicos contenidos en la cascarilla

La concentración de los cationes metálicos (Cu, Zn, Cd y Pb) en la cascarilla (fracción < 0,5 mm), se ha determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1100B. Las condiciones adecuadas para el análisis de cada elemento han sido las siguientes: longitud de onda de la lámpara = 324,7, 213,9, 228,8 y 283,3 nm para el Cu, Zn, Cd y Pb respectivamente, corriente de la lámpara = 20, 10, 3 y 7 mA para el Cu, Zn, Cd y Pb respectivamente, flujo de acetileno = 1,6 L/min, oxidante = aire y flujo del oxidante = 8,0 L/min para los cuatro elementos.

Antes de comenzar a analizar la muestra se creó una recta de calibrado para cada elemento, introduciendo 5 patrones preparados previamente de concentración conocida.

La muestra de cascarilla se disolvió previamente en una mezcla de ácidos HNO_3 - HCl y HClO_4 (por ser base hierro).

2.2.1.6. Determinación del hierro contenido en la cascarilla

El hierro contenido en la cascarilla expresado como Fe_{total} y en sus diferentes estados de oxidación (Fe^{3+} , Fe^{2+} y Fe^0), se ha determinado valorando con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N (disolución patrón), utilizando difenilamina-sulfonato de bario ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}_3\text{S}_2\text{Ba}$) como indicador [307,308].

Para la determinación de Fe^{2+} y Fe_{total} se disolvió la muestra de cascarilla en una mezcla de ácidos (HNO_3 - HCl y HClO_4). El hierro metálico se determinó separándose previamente del Fe^{2+} y Fe^{3+} , disolviendo la muestra de cascarilla en una disolución de bromo-metanol, durante 1 hora con agitación suave. El hierro metálico disuelto se separa por filtración. La filtración se ha realizado mediante crisoles con placa filtrante de 20 mm.

2.2.1.7. Estudio microscópico

El análisis morfológico de las muestras de cascarilla antes y después de los ensayos de eliminación de metales, se ha realizado por microscopia electrónica de barrido utilizando un microscopio Jeol modelo JXA-840, equipado para hacer microanálisis de rayos X mediante dos sistemas de dispersión de longitud de onda y dispersión de energía.

El microanálisis cualitativo de rayos X de las diferentes muestras estudiadas se ha llevado a cabo mediante la técnica de dispersión de energía y el estudio realizado para ver la distribución Cu-Fe en la cascarilla después del proceso de eliminación de cobre, se ha llevado a cabo por dispersión de longitud de onda.

Las muestras se prepararon embutiendo la cascarilla en una resina polimérica puliendo posteriormente su superficie y metalizándola con grafito.

2.2.1.8. Composición superficial de la cascarilla cargada con cobre

La composición superficial de la cascarilla se ha determinado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, utilizando un equipo multitécnica de análisis de superficie con una estación de bombeo, Fisons Instruments modelo VG Microtech MT500. El equipo tiene una fuente de rayos X de doble ánodo Mg/Al, operando a 15 kV y 20 mA. Se ha utilizado la línea del Mg $K_{\alpha 1,2}$ (1253,6 eV) para todos los análisis. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue $< 10^{-8}$ mbar. El ángulo de la muestra con respecto al analizador fue 90° . Se ha utilizado como referencia interna el pico del C 1s a 284,8 eV.

A las muestras estudiadas se les realizó previamente un bombardeo de la superficie con una corriente de iones argón durante 10 minutos, utilizando un cañón de iones EX05 con unidad de barrido para rastrear el haz. De esta forma se eliminó la contribución del C de contaminación.

2.2.2. ANÁLISIS DE LAS DISOLUCIONES ACUOSAS

2.2.2.1. Análisis de los cationes metálicos en disolución

La concentración de los cationes metálicos (Cu, Zn, Cd, Pb y Fe) en disolución, se ha determinado mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1100B. Las condiciones adecuadas para el análisis de los elementos Cu, Zn, Cd y Pb han sido las señaladas en el punto 2.2.1.5. de este capítulo. Y para el análisis de Fe fueron: longitud de onda de la lámpara = 248,3 nm, corriente de la lámpara = 20 mA, flujo de acetileno = 1,6 L/min, oxidante = aire y flujo del oxidante = 8,0 L/min.

Antes de comenzar a analizar las muestras se creó una recta de calibrado para cada elemento, introduciendo 5 patrones preparados previamente de concentración conocida.

2.2.2.2. Medidas de pH

Las medidas de pH de las disoluciones acuosas se han realizado mediante un pH-metro digital Crison 517, provisto de un electrodo combinado. Para la calibración de este aparato se utilizaron tampones de pH 4,01 y 7,00 de la marca Crison.

2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1. MÉTODO EXPERIMENTAL

El método seguido ha sido el estudio de la utilización de cascarilla de laminación en la eliminación de iones metálicos contenidos en disolución acuosa. Se ha estudiado el proceso de cementación por el que se produce la eliminación de iones Cu^{2+} y los procesos de adsorción de los iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} sobre cascarilla, teniendo en cuenta la influencia del tiempo de equilibrado y la temperatura en la eficiencia de la eliminación de los iones. Se llevado a cabo el estudio de la cinética de los procesos de eliminación de los metales, calculándose las constantes de velocidad de los procesos bajo diversas condiciones experimentales. Se ha estudiado también la desorción de los metales de cascarillas cargadas, mediante agua destilada y disoluciones diluidas de diferentes ácidos.

2.3.2. DETERMINACIÓN DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

2.3.2.1. Equipos empleados para ensayos de eliminación y desorción de metales

Los ensayos de eliminación y desorción de metales se han realizado en un baño termostático Hucoa-Erloss modelo Lauda MS-20 B, con capacidad para mantener 14 erlenmeyers de 100 mL en agitación continua.

Las suspensiones resultantes se centrifugaron en una centrifugadora Jouan modelo C-312 durante 5 minutos a una velocidad de 5000 rpm.

2.3.2.2. Método experimental para la determinación de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich para los procesos de adsorción de los iones Zn^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+}

Las isothermas de adsorción se han determinado poniendo en contacto soluciones de Zn (II), Cd (II) y Pb (II) con cascarilla, durante un tiempo fijo de reacción y a diferentes temperaturas, manteniendo las suspensiones en continua agitación. Se ha adicionado a una cantidad fija de cascarilla, un volumen de solución acuosa conteniendo al metal en distintas concentraciones. Después de centrifugar las suspensiones, se analizó la concentración del metal en la solución acuosa. La cantidad de metal adsorbido sobre la cascarilla se ha determinado por diferencia entre la concentración inicial del metal en solución y la concentración de éste en el equilibrio.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos se han calculado las isothermas de Langmuir y Freundlich [309-311], en los intervalos de concentración y temperatura estudiados, calculándose los parámetros de Langmuir (X_m , b) y Freundlich ($1/n$, a) respectivamente de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada isoterma.

2.3.2.3. Método experimental para la determinación de las constantes de velocidad de los procesos de eliminación de metales mediante cascarilla

Las constantes de velocidad para el proceso de eliminación de cobre se han determinado poniendo en contacto disoluciones de Cu (II) con cascarilla de laminación, durante tiempos de reacción variables y a diferentes temperaturas, manteniendo las suspensiones en continua agitación. Se ha variado también la concentración inicial de Cu (II) a 20 y 60 °C, y la relación sólido/líquido manteniendo la temperatura a 20 °C. Las constantes de velocidad para los procesos de eliminación de cadmio, cinc y plomo se han determinado poniendo en contacto disoluciones de Cd (II), Zn (II) y Pb (II) con cascarilla, durante tiempos de reacción variables, a una temperatura de 20 °C, variando la relación

sólido/líquido. Se han manteniendo las suspensiones en continua agitación. Para la realización de estos ensayos se ha adicionado a una cantidad fija de cascarilla, un volumen de disolución acuosa conteniendo al metal en distintas concentraciones. Las suspensiones resultantes se centrifugaron y se analizó la concentración del metal en la solución acuosa. La cantidad de metal eliminado de la disolución se ha determinado por diferencia entre la concentración inicial del metal en solución y la concentración de éste a cada tiempo de reacción considerado.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos, con diferentes condiciones experimentales, se han estimado los valores de las constantes de velocidad.

2.3.2.4. Método experimental para la realización de los ensayos de desorción

Los ensayos de desorción de los metales de la cascarilla se han llevado a cabo poniendo en contacto muestras de cascarilla de laminación cargadas de metales (Cu, Cd, Zn y Pb) procedentes de los procesos de eliminación de los iones metálicos ensayados, con agua destilada y disoluciones diluidas de diferentes ácidos, durante tiempos de reacción variables y a diferentes temperaturas, manteniendo las suspensiones en continua agitación. Para la realización de estos ensayos se ha adicionado a una cantidad fija de cascarilla cargada de cada metal, un volumen de agua destilada o de disolución del ácido correspondiente. Las suspensiones resultantes se centrifugaron y se analizó la concentración del metal en la solución acuosa. El porcentaje de metal desorbido de la cascarilla se ha determinado midiendo la concentración de éste en solución a cada tiempo considerado.

2.3.2.5. Método experimental para la realización de los análisis de lixiviación

Los análisis de lixiviación de muestras de cascarilla cargadas de metales fueron realizados según el test de lixiviación TCLP - Toxic Characterization Leaching Procedure - [312,313].

Las lixiviaciones se han realizado disolviendo las muestras con ácido acético (CH_3COOH) 0,5 M durante 24 horas. Para ello, las muestras se mezclaron con agua destilada ajustando el pH_i a un valor de $5,00 \pm 0,01$ con el ácido acético considerado. Se controló el pH cada hora, durante 6 horas, manteniendo las muestras en agitación mecánica durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, se midió el pH de las suspensiones controlando si su valor era superior o inferior a 5,2 y se añadió agua destilada hasta 250 mL. Las suspensiones resultantes se filtraron con filtros Millipore de papel de $0,45 \mu\text{m}$ y se analizó la concentración del metal en las soluciones acuosas.

Los resultados obtenidos se compararon con los límites para metales contenidos en lixiviados descritos en la reglamentación de la Agencia Americana del Medio Ambiente (EPA) [313] y en la española sobre Residuos Tóxicos y Peligrosos [314,315].

2.3.2.6. Método experimental para la realización de los ensayos de estabilidad a diferente valor de pH

Los ensayos de estabilidad de los metales contenidos en las muestras de cascarilla cargada de metales, se han llevado a cabo poniendo en contacto estas muestras de cascarilla, con agua destilada a $\text{pH}_i = 5,00 \pm 0,01$ y $\text{pH}_i = 3,00 \pm 0,01$, durante un tiempo de reacción de 135 días a temperatura ambiente. Para la realización de estos ensayos se ha adicionado a una cantidad fija de cascarilla cargada con cada metal, un volumen de agua destilada. Se tomaron diferentes muestras a lo largo del tiempo de los ensayos, comprobando si se ha mantenido el pH en las soluciones finales. El porcentaje de metal desorbido de la cascarilla se ha determinado midiendo la concentración de éste en solución a cada tiempo considerado.

Los resultados obtenidos se compararon con los valores límites de vertidos de metales de la legislación española en su Ley de Aguas [39].

III. UTILIZACIÓN DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE IONES Cu^{2+} EN SOLUCIÓN

III. UTILIZACIÓN DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE IONES Cu^{2+} EN SOLUCIÓN

3.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DE Cu (II) MEDIANTE CASCARILLA

3.1.1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRADO

Para determinar el tiempo de equilibrado del proceso de eliminación de iones Cu^{2+} mediante cascarilla, se han llevado a cabo una serie de ensayos adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, de 0,1 g/L de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Las suspensiones se han mantenido en agitación durante tiempos variables, a 20 y 60 °C. Los tiempos de reacción variaron desde 0,5 a 9 horas. El valor del pH inicial fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1 y en ella se observa que el equilibrio se alcanza aproximadamente a las 5 horas de agitación, independientemente de la temperatura, siendo muy pequeña la variación en el tanto por ciento de eliminación de cobre cuando se comparan los distintos tiempos de reacción a partir de las 5 horas de agitación.

El porcentaje de eliminación de cobre aumenta con la temperatura, aunque el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es similar en los dos casos estudiados.

La Figura 3.1 representa el porcentaje de ión metálico eliminado mediante la cascarilla en función del tiempo de reacción.

Tabla 3.1. Influencia del tiempo de reacción en el proceso de eliminación de Cu (II) mediante cascarilla.

Tiempo (h)	Eliminación de cobre (%)	Eliminación de cobre (%)
	T = 20 °C	T = 60 °C
0,5	2,0	12,5
1	3,3	24,4
1,5	5,9	37,5
2	9,2	48,9
3	9,4	77,0
4	13,7	91,3
5	15,5	98,4
6	16,3	97,5
7	16,4	99,5
8	16,2	100
9	16,4	99,8

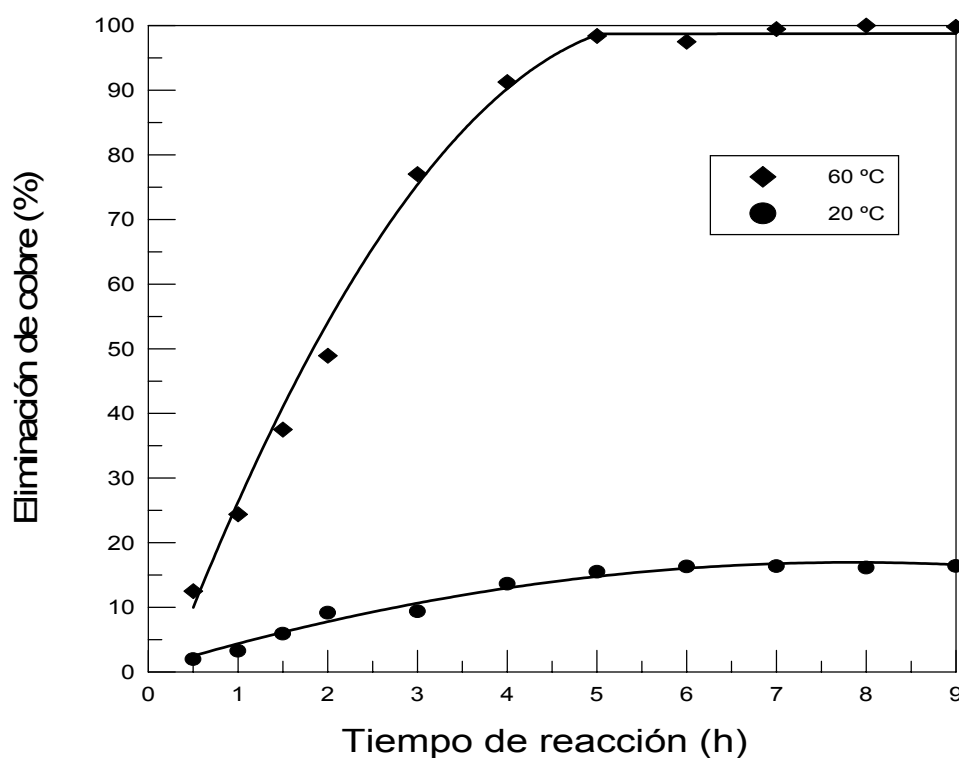


Figura 3.1. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo. $C_0 = 0,1$ g/L de Cu (II), concentración de cascarilla 100 g/L.

3.1.2. VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ELIMINACIÓN DE LA CASCARILLA CON LA CONCENTRACIÓN DEL CATIÓN

Se ha estudiado la variación de la capacidad de eliminación de la cascarilla con la concentración del catión metálico en el equilibrio, a diferentes temperaturas.

Los ensayos necesarios para realizar dicho estudio se han llevado a cabo adicionando a 10 g de cascarilla, 100 ml de solución del metal, cuya concentración varió entre 0,005 y 8,0 g/L de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante el tiempo de equilibrio fijado (5 h). La temperatura varió desde 20 hasta 80 °C. Los ensayos se han llevado a cabo a dos valores de pH inicial, $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$ y $\text{pH}_i = 2,00 \pm 0,05$, siendo los valores de pH final, en ambos casos, prácticamente iguales a los iniciales. Para llevar las disoluciones de cobre a $\text{pH}_i = 2,0$ se utilizó H_2SO_4 al 50 % v/v.

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados a $\text{pH}_i = 4,5$ se muestran en la Figura 3.2, en la que se observa que la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de cascarilla es mayor para las concentraciones de cobre en solución más altas. La cantidad de cobre eliminado mediante la cascarilla aumenta con la temperatura, estando especialmente favorecida su eliminación para altas temperaturas ($T \geq 60$ °C), no apreciándose apenas diferencia en la cantidad de metal eliminado para temperaturas por encima de 60 °C. A 20 °C, la fracción de masa retenida se mantiene prácticamente constante a partir de una concentración de cobre en el equilibrio de 40 mg/L. A altas temperaturas la cascarilla presenta mayor capacidad de eliminación de cobre en soluciones con alta concentración de este metal que a bajas temperaturas.

En la Tabla 3.2 se muestra que, en estos ensayos, al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de ión metálico retenido (o eliminado) por gramo de cascarilla, manteniéndose constante a partir de 60 °C, en las condiciones experimentales ensayadas. Se observa que la superficie de la cascarilla de laminación retiene hasta 40,50 mg de Cu (II)/g de cascarilla a $T \geq 60$ °C.

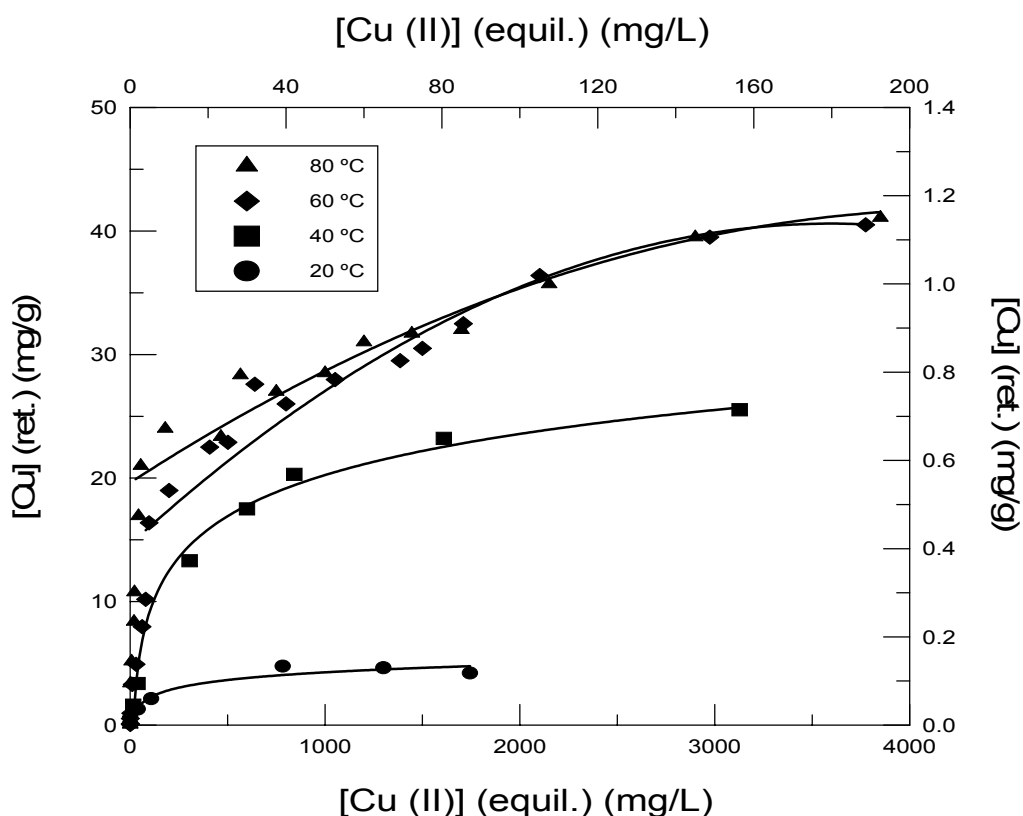


Figura 3.2. Masa de cobre retenido por unidad de masa de cascarilla en función de la concentración de cobre en solución en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L, $\text{pH}_i = 4,5$ (Los puntos de 20 y 40 °C corresponden a la escala de los ejes derecho y superior).

Tabla 3.2. Capacidad de eliminación (o retención) de la cascarilla en función de la temperatura, $\text{pH}_i = 4,5$.

T (°C)	[Cu] _m (ret.) (mg/g)
20	0,13
40	0,72
60	40,50
80	41,09

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados a $\text{pH}_i = 2,0$ se muestran en la Figura 3.3, en la que se observa que la cantidad de cobre retenido por unidad de masa de cascarilla es mayor para las concentraciones de metal en solución más altas. La cantidad de cobre retenido (o eliminado), al igual que ocurría a $\text{pH}_i = 4,5$, aumenta con la temperatura. En este caso, a 20 °C, la fracción de masa retenida se mantiene prácticamente constante a

partir de una concentración de cobre en el equilibrio de 1240 mg/L. A altas temperaturas la cascarilla presenta menor capacidad de eliminación de cobre en soluciones con alta concentración de este metal que a bajas temperaturas.

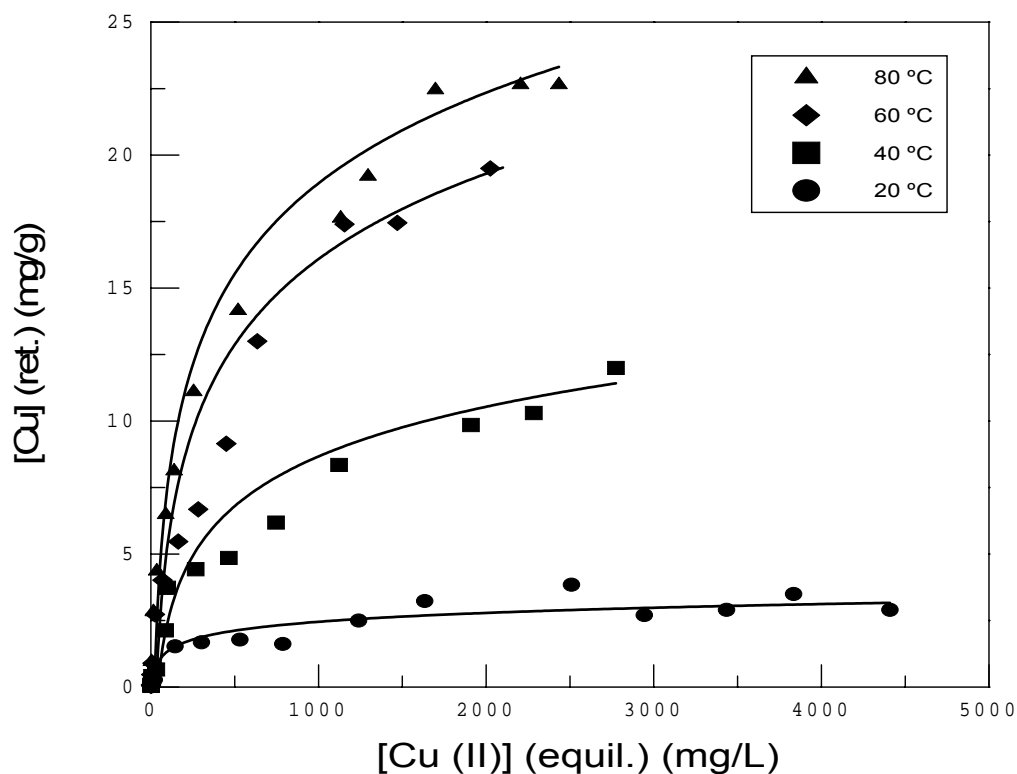


Figura 3.3. Masa de cobre retenido por unidad de masa de cascarilla en función de la concentración de cobre en solución en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L, $\text{pH}_i = 2,0$.

En la Tabla 3.3 se muestra que, en los ensayos llevados a cabo a $\text{pH}_i = 2,0$, al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de cobre eliminado por gramo de cascarilla, en las condiciones experimentales ensayadas. Comparando los ensayos realizados a $\text{pH}_i = 4,5$ y $\text{pH}_i = 2,0$, se observa que la capacidad de eliminación de la cascarilla es mayor a bajas temperaturas en el caso de $\text{pH}_i = 2,0$ y es mayor a altas temperaturas ($T \geq 60$ °C) en el caso de pH_i de trabajo igual a 4,5.

Se observa en las disoluciones de equilibrio de los ensayos realizados, la presencia de hierro en solución, por lo que se ha llevado a cabo un estudio para ver como varía la concentración de hierro en solución en función de la concentración de cobre en el

equilibrio, a diferentes temperaturas y al mismo tiempo estudiar los porcentajes de hierro y cobre contenidos en la cascarilla después del proceso de eliminación del metal.

Tabla 3.3. Capacidad de eliminación (o retención) de la cascarilla en función de la temperatura, $\text{pH}_i = 2,0$.

T (°C)	[Cu] _m (ret.) (mg/g)
20	3,50
40	12,00
60	19,50
80	22,65

3.2. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO EN SOLUCIÓN Y EN LA CASCARILLA

Se han llevado a cabo una serie de ensayos adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, cuya concentración varió entre 0,005 y 8,0 g/L de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante 5 horas, a diferentes temperaturas (entre 20 y 80 °C). Los valores de pH inicial fueron $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$ y $\text{pH}_i = 2,00 \pm 0,05$, siendo los valores de pH final, en ambos casos, prácticamente iguales a los iniciales.

La Figura 3.4 muestra el contenido de hierro presente en las soluciones de equilibrio en función de la concentración de cobre, a diferentes temperaturas, en el ensayo realizado a $\text{pH}_i = 4,5$. Se observa que la concentración de hierro en solución varía con la temperatura, aumentando al aumentar ésta.

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados a $\text{pH}_i = 2,0$ se muestran en la Figura 3.5, en la que se observa que la concentración de hierro en solución también varía con la temperatura, aumentando al aumentar ésta. Ensayos previos llevados a cabo con disoluciones sin cobre demostraron que la cantidad de hierro disuelta en las soluciones de equilibrio, a este valor de pH, era despreciable.

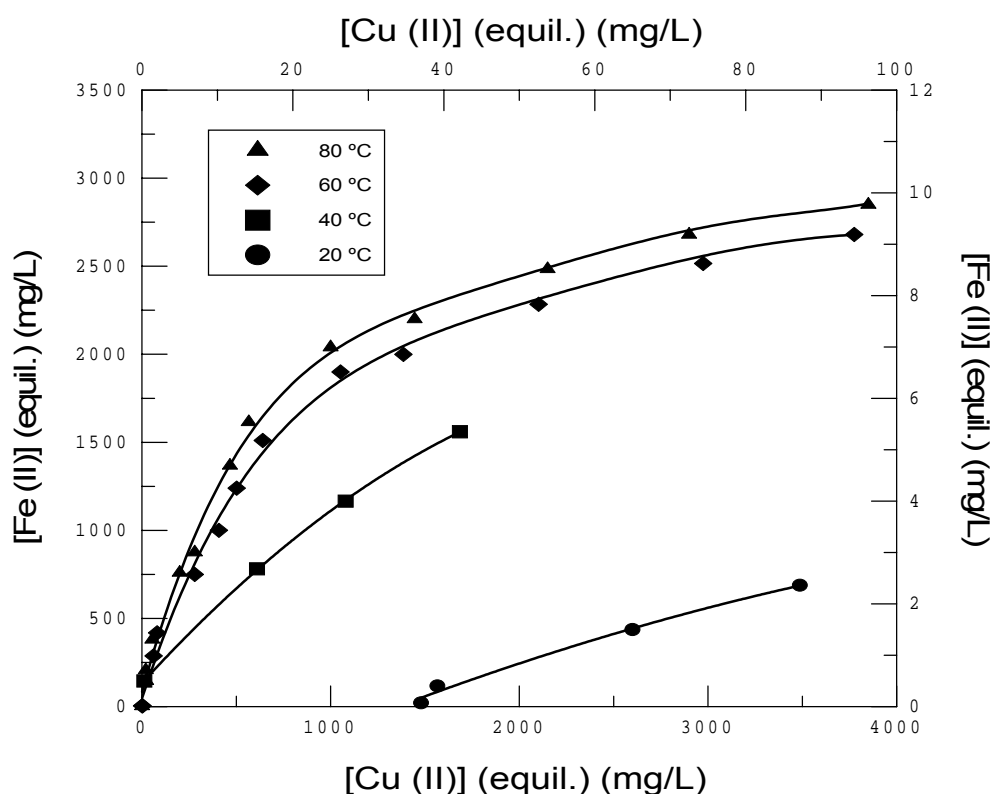
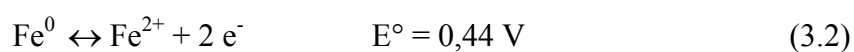


Figura 3.4. Concentración de hierro en las soluciones de equilibrio en función de la concentración de cobre en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L, $\text{pH}_i = 4,5$ (Los puntos de 20 y 40 °C corresponden a la escala de los ejes derecho y superior).

En la Figura 3.6 se observa que la cantidad de Fe metálico, existente en la cascarilla después del proceso de eliminación de cobre, disminuye al aumentar la cantidad de este metal fijado sobre la cascarilla.

Estos resultados indican que, durante el proceso de eliminación de cobre mediante la cascarilla se produce un proceso de oxidación-reducción (o cementación), entre los iones Cu^{2+} en solución y el Fe^0 presente en la cascarilla, de modo que al fijarse el Cu^{2+} sobre la cascarilla, el Fe^0 de ésta se oxida pasando a la solución, según la reacción [82]:



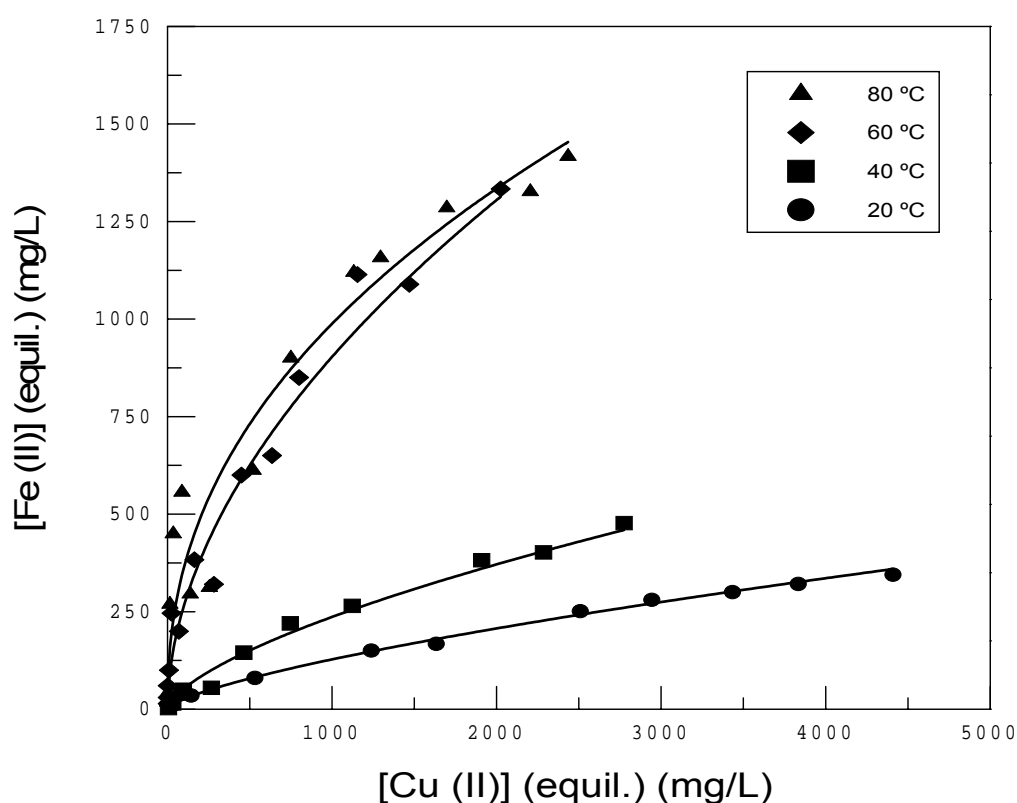
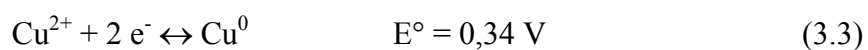


Figura 3.5. Concentración de hierro en las soluciones de equilibrio en función de la concentración de cobre en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L, $\text{pH}_i = 2,0$.

Esto explicaría la disminución del contenido de Fe^0 en la cascarilla y el aumento de la concentración de iones hierro en las disoluciones de equilibrio. Este hecho supondría que al fijarse el Cu^{2+} sobre la cascarilla, se reduciría a Cu^0 conforme a la ecuación [82]:



Teniendo en cuenta que el contenido de Fe^0 en la cascarilla utilizada en este estudio es de un 7,2 %, la cantidad de iones cobre eliminados equivale a 0,6 mg de Cu(II) /mg de Fe^0 a $T \geq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{pH}_i = 4,5$).

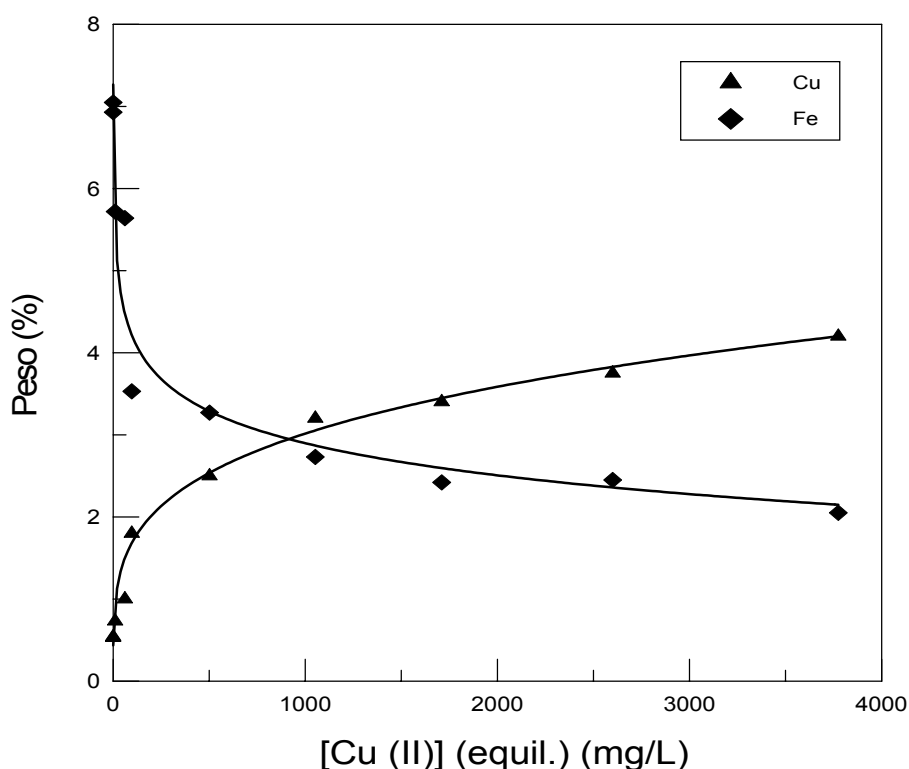


Figura 3.6. Porcentajes de hierro metálico y cobre contenidos en la cascarilla en el equilibrio en función de la concentración de cobre en solución en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, temperatura 60 °C, concentración de cascarilla 100 g/L, $\text{pH}_i = 4,5$.

3.2.1. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DEL COBRE

Teniendo en cuenta que la cascarilla tiene propiedades adsorbentes y un contenido de hierro metálico que puede actuar como un agente precipitante del cobre (proceso de cementación) se ha realizado una evaluación preliminar sobre el proceso de eliminación de este metal con la cascarilla. Se toma como supuesto las dos alternativas anteriormente mencionadas, es decir, adsorción y/o cementación.

Considerando que el proceso de cementación del cobre sobre el hierro metálico contenido en la cascarilla se representa por la reacción [80,81]:



Se supone en la presente investigación que, si todo el cobre eliminado fuera consecuencia de un proceso de cementación, la relación $[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$ tendría que ser igual a 1. Todos los valores mayores al indicado deberían corresponder a procesos secundarios al principal, incluyendo la posibilidad de adsorción del cobre en la cascarilla. La eliminación del cobre de la disolución sin que se detecte hierro en la misma, puede atribuirse a lo mencionado anteriormente (reacciones secundarias).

Teniendo en cuenta estas consideraciones en las Tablas 3.4 y 3.5 se presentan los resultados de los ensayos realizados obtenidos con diferentes condiciones experimentales (de temperatura y concentración inicial), tiempos de 5 h en todos los casos y valores de pH inicial de 4,5 y 2,0.

En la Tabla 3.4 se puede observar que a 60 y 80 °C fundamentalmente el cobre cementa para altas concentraciones del metal, y a 20 y 40 °C las reacciones secundarias serían las responsables de las altas relaciones alcanzadas.

Tabla 3.4. Relación $[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$ para ensayos realizados con diferentes concentraciones iniciales experimentales, $\text{pH}_i = 4,5$.

C_0 (g/L)	$[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,05	9,8	12,2	21,7	24,4
0,1	4,4	9,3	22,8	23,0
1,0	-	-	2,1	6,7
2,0	-	-	3,2	3,0
3,0	-	-	1,6	1,5
4,0	-	-	1,3	1,2
5,0	-	-	1,2	1,5
6,0	-	-	1,4	1,2
7,0	-	-	1,4	1,3
8,0	-	-	1,3	1,3

En la Tabla 3.5 se puede observar que a 60 y 80 °C el proceso de cementación es el responsable de la eliminación del metal y a 20 y 40 °C, y según las condiciones experimentales ensayadas, podrían atribuirse los resultados obtenidos a los procesos secundarios, que como se ha dicho anteriormente, hacen que la relación $[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$ sea mucho más alta que la estequiométrica.

Tabla 3.5. Relación $[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$ para ensayos realizados con diferentes concentraciones iniciales experimentales, $\text{pH}_i = 2,0$.

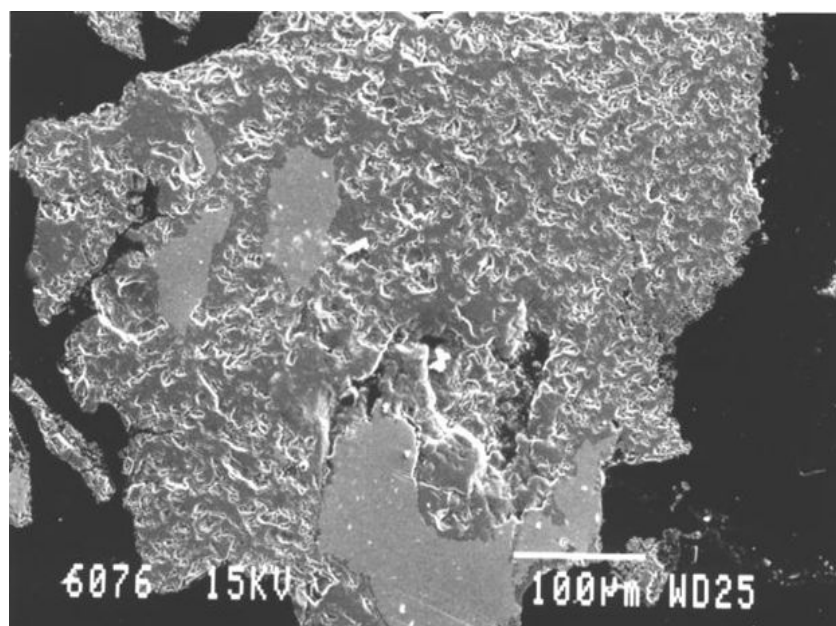
C_0 (g/L)	$[\text{Cu}]_{\text{eliminado}}/[\text{Fe}]_{\text{solución}}$			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
0,05	3,4	12,1	0,7	1,1
0,1	3,1	3,9	0,8	1,9
1,0	2,0	2,9	1,8	2,4
2,0	1,7	2,8	1,8	2,1
3,0	1,3	2,3	1,6	1,4
4,0	1,6	2,2	1,3	1,6
5,0	1,1	-	-	1,4

3.2.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE ELIMINACIÓN DE COBRE MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Se ha llevado a cabo un estudio de muestras de cascarilla, tratadas con soluciones de Cu (II) de diferentes concentraciones, a valores de $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$ y $\text{pH}_i = 2,00 \pm 0,05$, mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran la superficie de la cascarilla después del proceso de eliminación de cobre, realizado a $\text{pH}_i = 4,5$. En la Figura 3.7 (a) se observan imágenes de la superficie de la cascarilla, con unas zonas claramente diferenciadas que corresponden al cobre fijado sobre ella. En la Figura 3.7 (b) se muestran ampliadas las zonas del cobre fijado en la superficie, observándose su apariencia en forma de placas, en claro contraste con la morfología de grano más pequeño que presentan los óxidos de hierro. En la Figura 3.8 las zonas blancas corresponden al cobre existente en la superficie de la cascarilla.

a



b

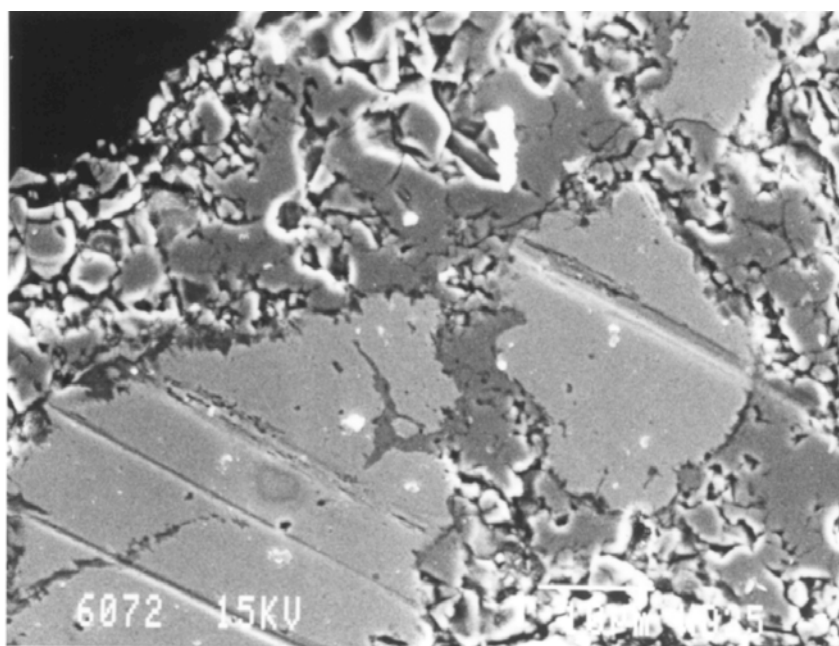
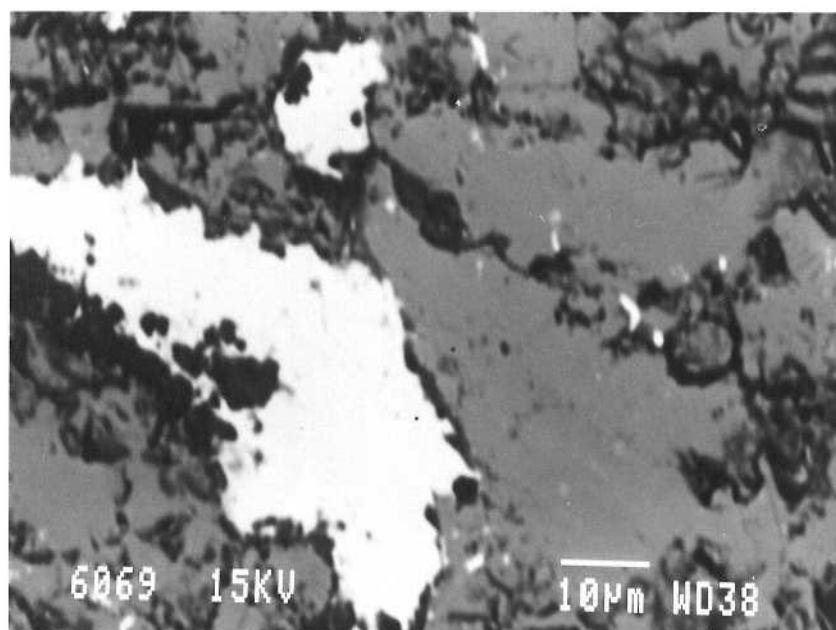


Figura 3.7. Imágenes de electrones secundarios de la cascarilla de laminación después del proceso de eliminación de cobre. (a) Imagen general de la cascarilla; (b) Zonas del cobre fijado sobre la superficie. Cascarilla tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 0,75 \text{ g/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$.

a



b

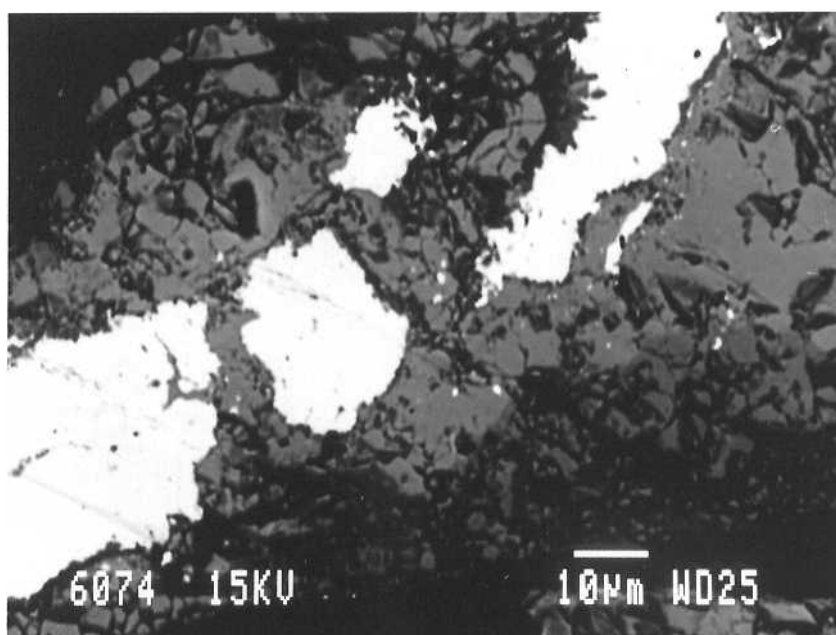


Figura 3.8. Imágenes de electrones retrodispersados de la cascarilla de laminación después del proceso de eliminación de cobre, mostrando las zonas del cobre fijado sobre la cascarilla. Cascarilla tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 0,75 \text{ g/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$.

Se ha realizado un estudio por microscopia electrónica de barrido por dispersión de longitud de onda, para ver la distribución del cobre y del hierro, en unas muestras tratadas con diferentes soluciones de Cu (II) ($C_0 = 0,75 \text{ g/L}$ - $\text{pH}_i = 4,5$ y $C_0 = 4,0 \text{ g/L}$ - $\text{pH}_i = 2,0$) a 60°C durante 5 h.

En las Figuras 3.9-3.11 se muestra la distribución de estos elementos en la superficie de la cascarilla, después del proceso de eliminación de cobre realizado a $\text{pH}_i = 4,5$. En la Figura 3.10 (a) se puede observar la distribución del cobre metálico en la superficie de la cascarilla, apareciendo principalmente como una nube central de puntos. La Figura 3.10 (b) muestra el espectro de energía dispersiva del cobre fijado (zona central) sobre la cascarilla. El espectro de la Figura 3.11 (b) muestra que rodeando a la partícula de cobre metálico se encuentran los óxidos de hierro que constituyen la matriz de la muestra.

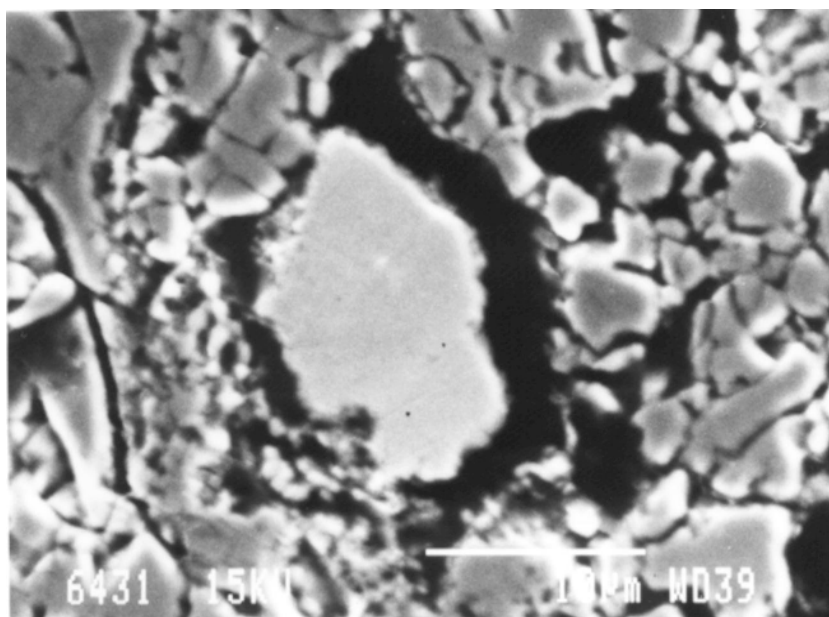


Figura 3.9. Imagen de electrones secundarios (imagen de referencia). Cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 0,75 \text{ g/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$.

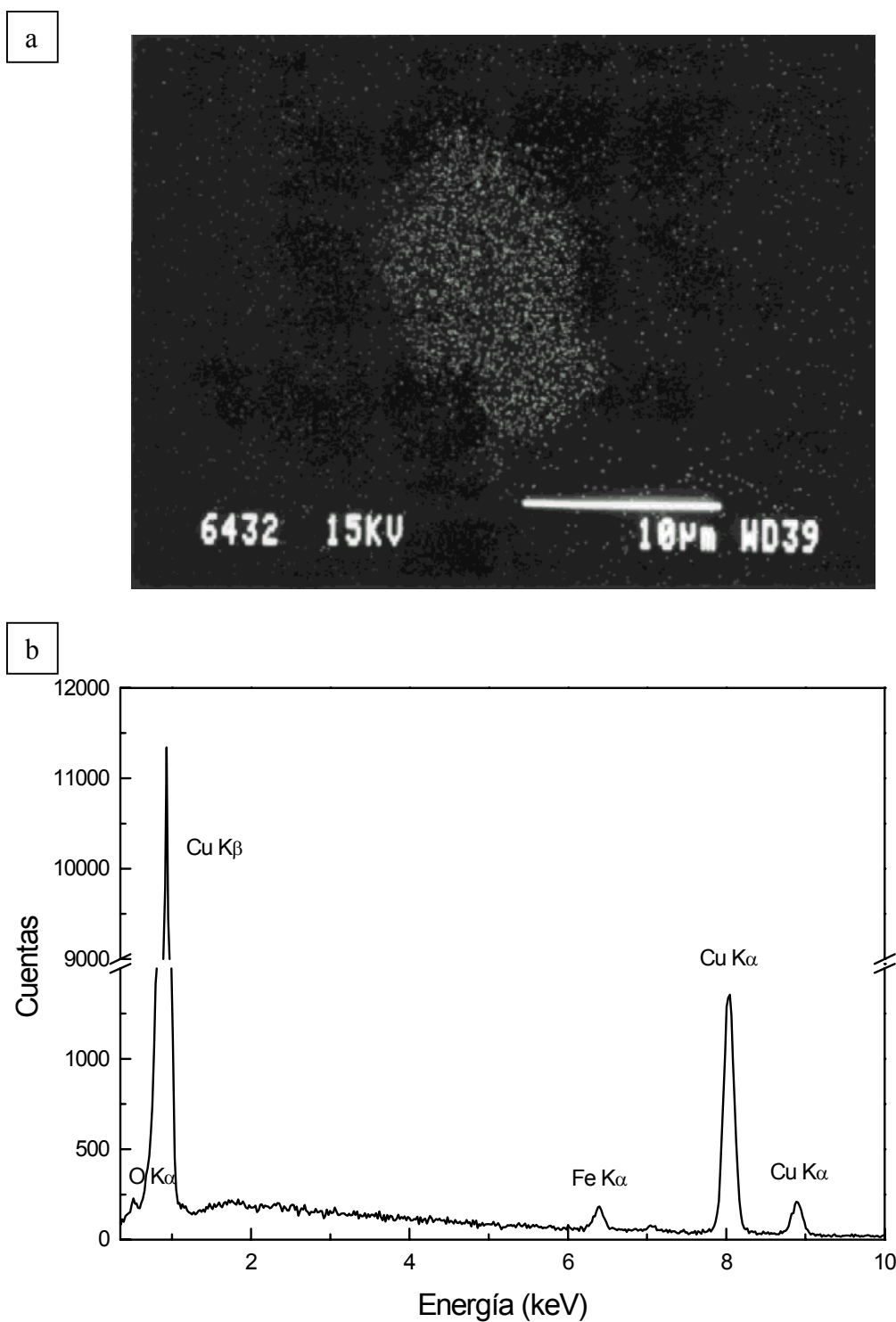


Figura 3.10. (a) Mapa de distribución de rayos X de la línea $\text{K}\alpha$ del Cu; (b) Espectro correspondiente a la fase de cobre. Cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 0,75 \text{ g/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$.

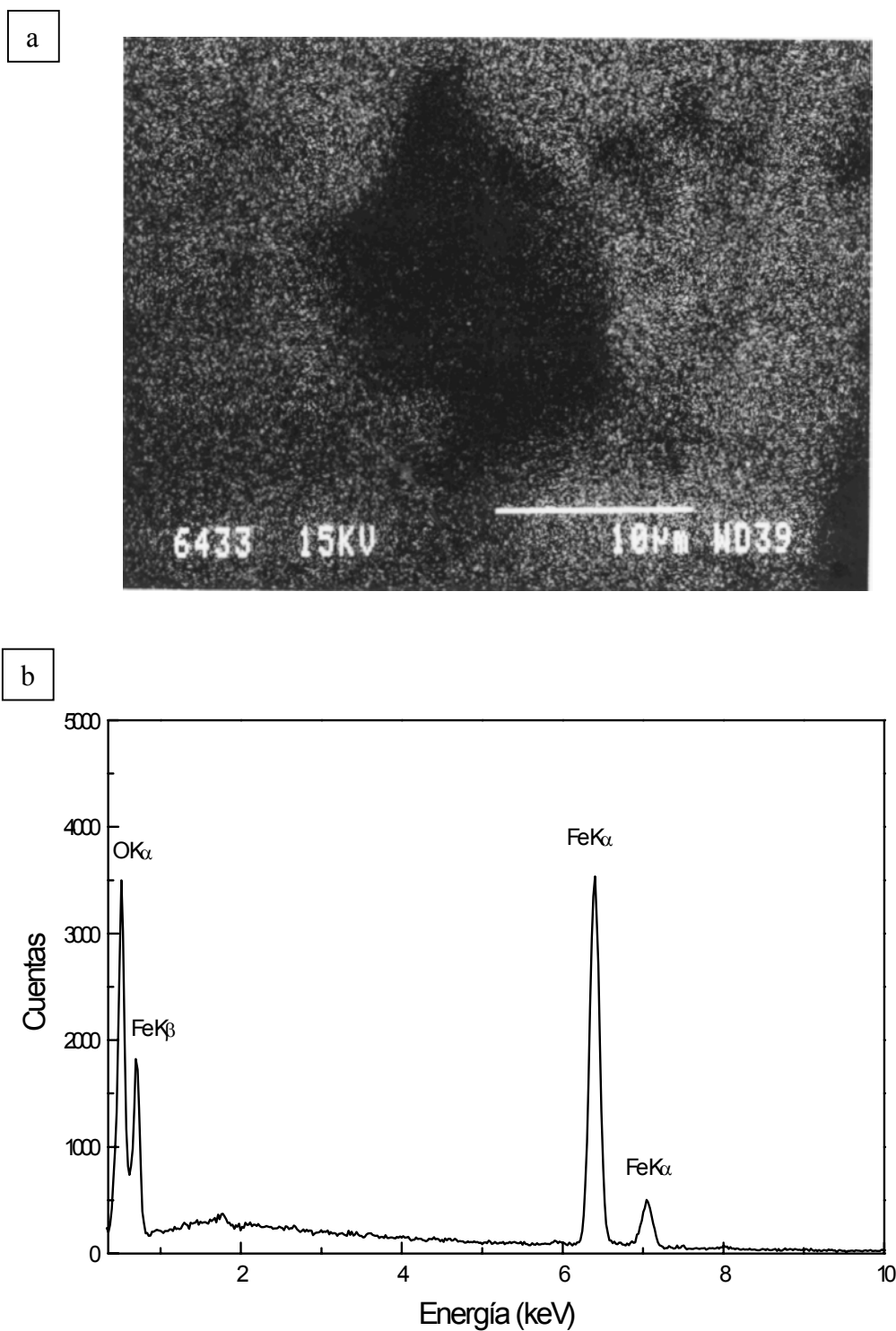


Figura 3.11. (a) Mapa de distribución de rayos X de la línea K_{α} del Fe; (b) Espectro de la fase constituida por óxidos de hierro. Cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 0,75$ g/L) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$.

La distribución de los elementos en la superficie de la cascarilla, después del proceso de eliminación de cobre realizado a $\text{pH}_i = 2,0$, se muestra en las Figuras 3.12-3.14. En la Figura 3.13 (a) se observa la distribución del cobre metálico en la superficie de la cascarilla, apareciendo principalmente en los bordes de la partícula. La Figura 3.13 (b) muestra el espectro de energía dispersiva del cobre fijado sobre la cascarilla. El espectro de la Figura 3.14 (b) muestra la distribución de los óxidos de hierro que constituyen la matriz de la muestra de cascarilla.

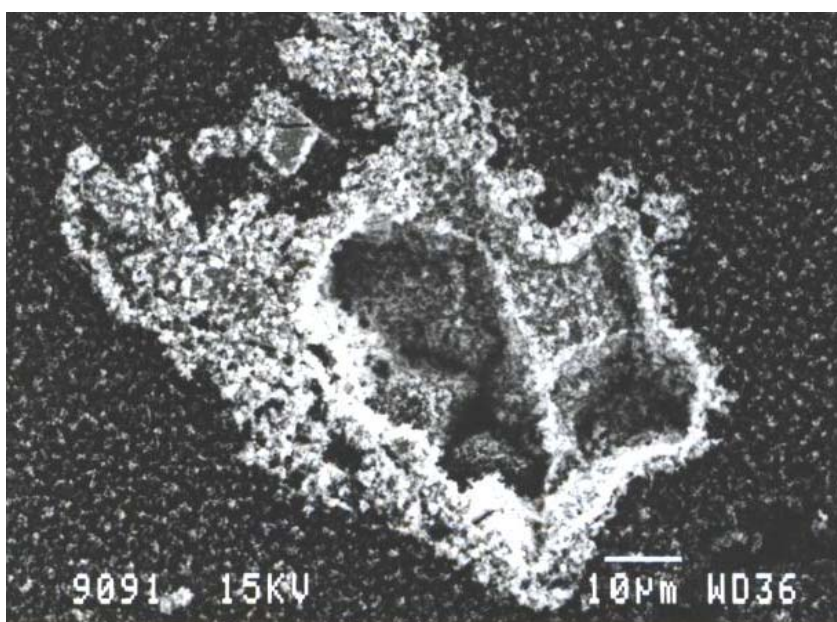


Figura 3.12. Imagen de electrones secundarios (imagen de referencia). Cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 4,0 \text{ mg/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 2,0$.

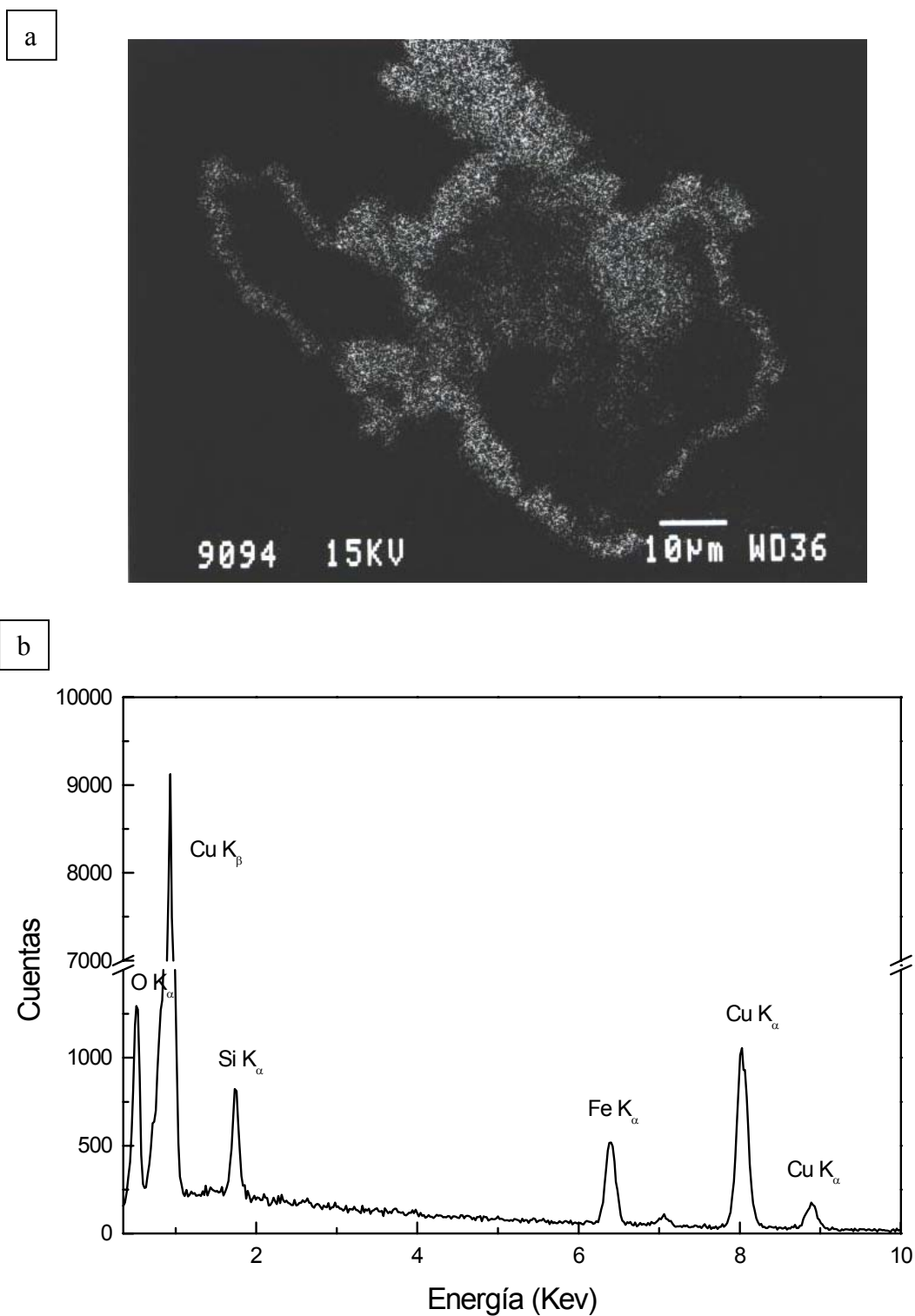


Figura 3.13. (a) Mapa de distribución de rayos X de la línea K_α del Cu; (b) Espectro correspondiente a la fase de cobre. Cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 4,0 \text{ g/L}$) a 60°C durante 5 h, $\text{pH}_i = 2,0$.

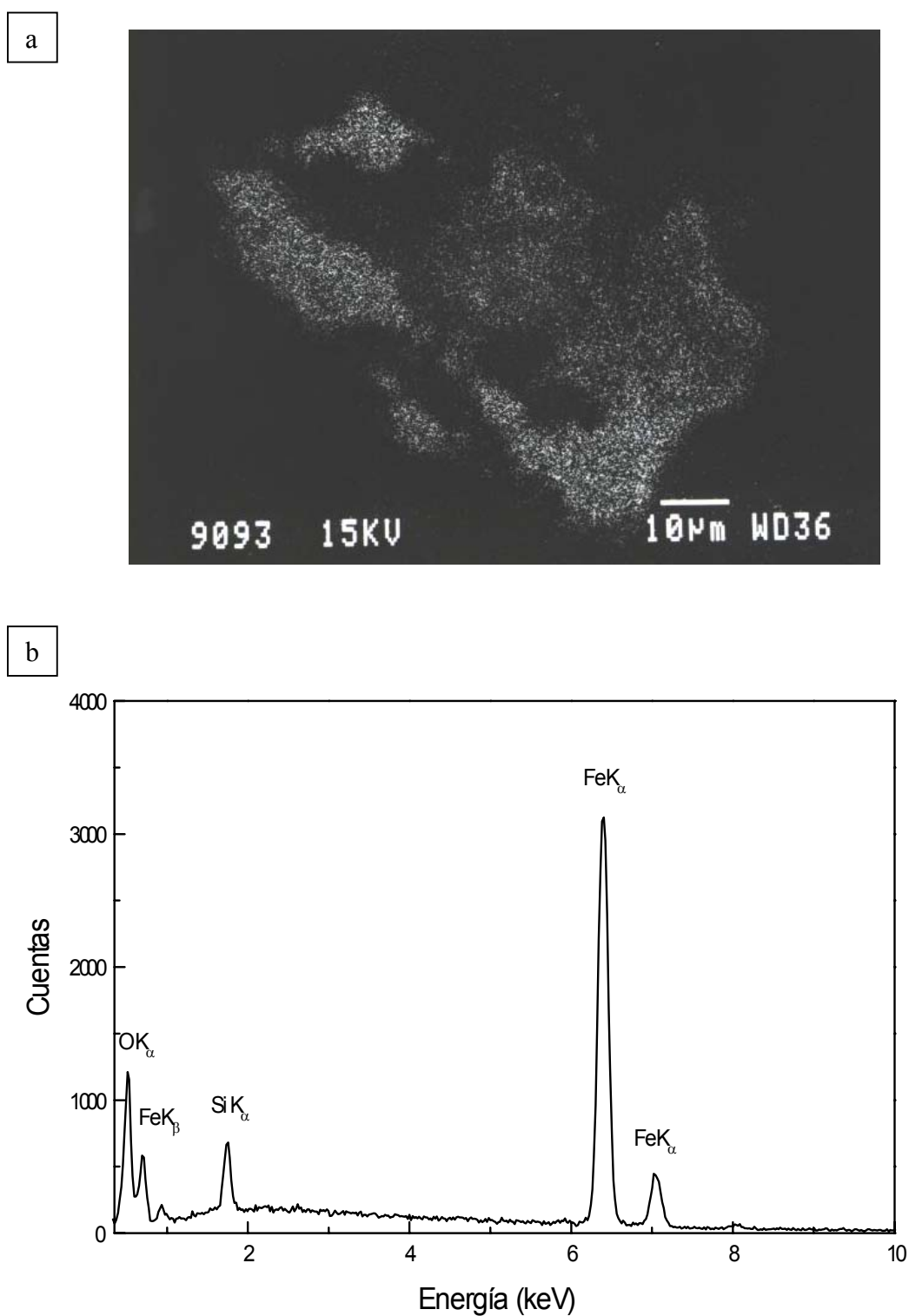


Figura 3.14. (a) Mapa de distribución de rayos X de la línea K_{α} del Fe; (b) Espectro de la fase constituida por óxidos de hierro. Cascarrilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) ($C_0 = 4,0 \text{ g/L}$) a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h, $\text{pH}_i = 2,0$.

Resultados similares se obtienen en el estudio de microscopia electrónica de barrido llevado a cabo con las diferentes muestras de cascarilla tratadas con soluciones de Cu (II) de diferentes concentraciones, a valores de pH inicial 4,5 y 2,0 que se han obtenido en los ensayos realizados en esta Memoria.

La Figura 3.15 muestra los espectros generales obtenidos en el estudio realizado mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, de muestras de cascarilla de laminación después del proceso de eliminación de cobre, antes y después de realizar una limpieza de la muestra con argón. En estas figuras se pueden observar los picos correspondientes a los elementos detectados en la cascarilla: Fe, O, Cu y C. Los picos de estos elementos son los mismos tanto en la muestra de cascarilla original como en la muestra en la que se ha realizado limpieza con corriente de argón. Los espectros correspondientes a la cascarilla tratada con argón muestran picos con mejor forma y aspecto.

Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran los espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$, de muestras de cascarilla tratadas con diferentes soluciones de Cu (II) ($C_0 = 0,75$ y $5,0$ g/L - $\text{pH}_i = 4,5$ y $C_0 = 0,75$ y $4,0$ g/L - $\text{pH}_i = 2,0$).

En estas figuras se observa, que el pico de cobre está desdoblado en dos componentes con energías de enlace de 933,6 y 932,6 eV que corresponden a las energías de enlace del Cu^{2+} (en forma de óxido) y Cu^0 respectivamente.

La existencia en la superficie de la cascarilla de cobre metálico confirma que, en el proceso de eliminación de iones Cu^{2+} mediante cascarilla, ocurre un proceso de cementación entre el Cu^{2+} y el Fe^0 presente en la cascarilla.

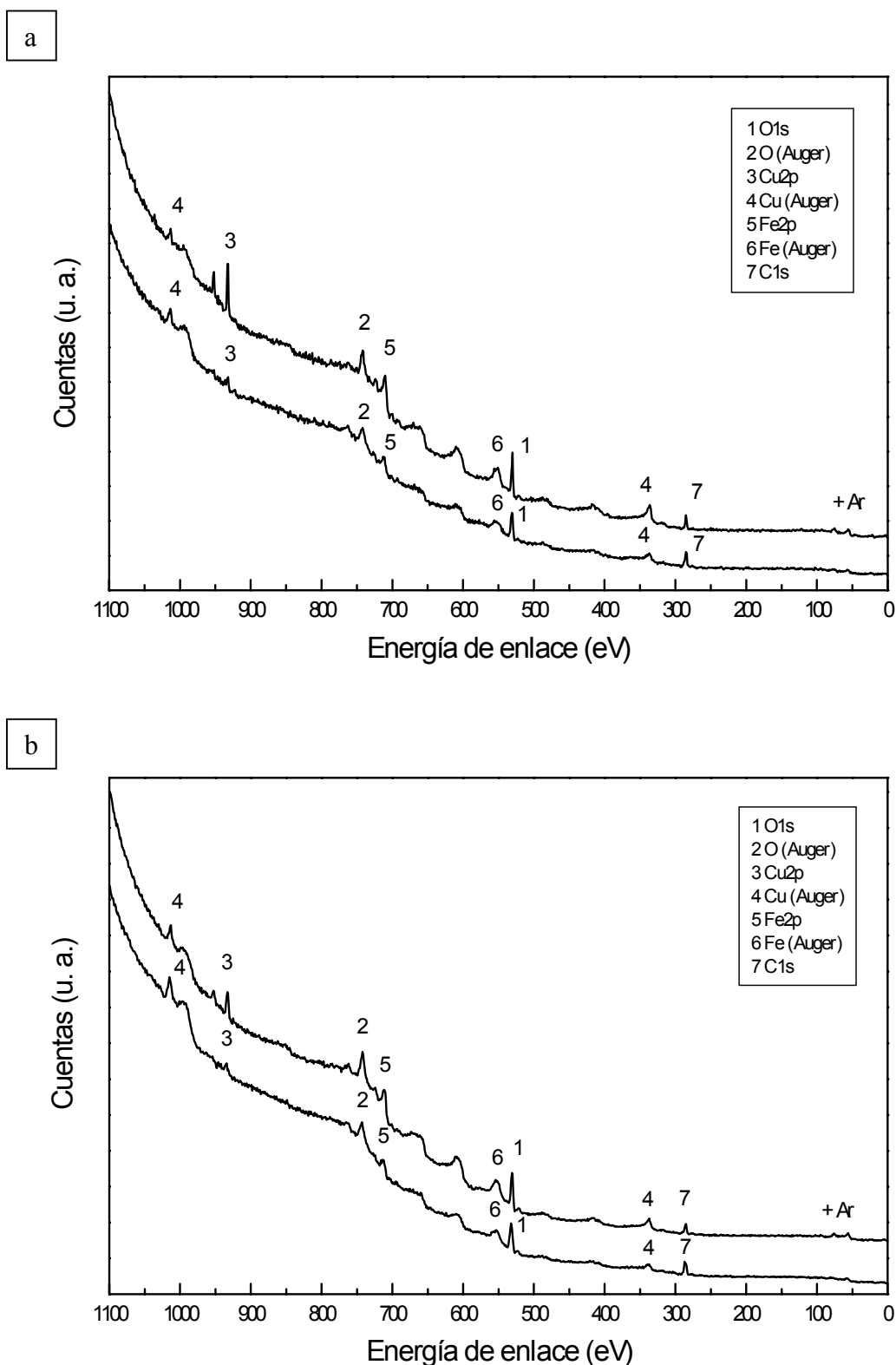


Figura 3.15. Espectro general de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de la cascarilla de laminación tratada con una solución de Cu (II) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h. (a) $C_0 = 5,0\text{ g/L}$, $\text{pH}_i = 5$; (b) $C_0 = 4,0\text{ g/L}$, $\text{pH}_i = 2,0$.

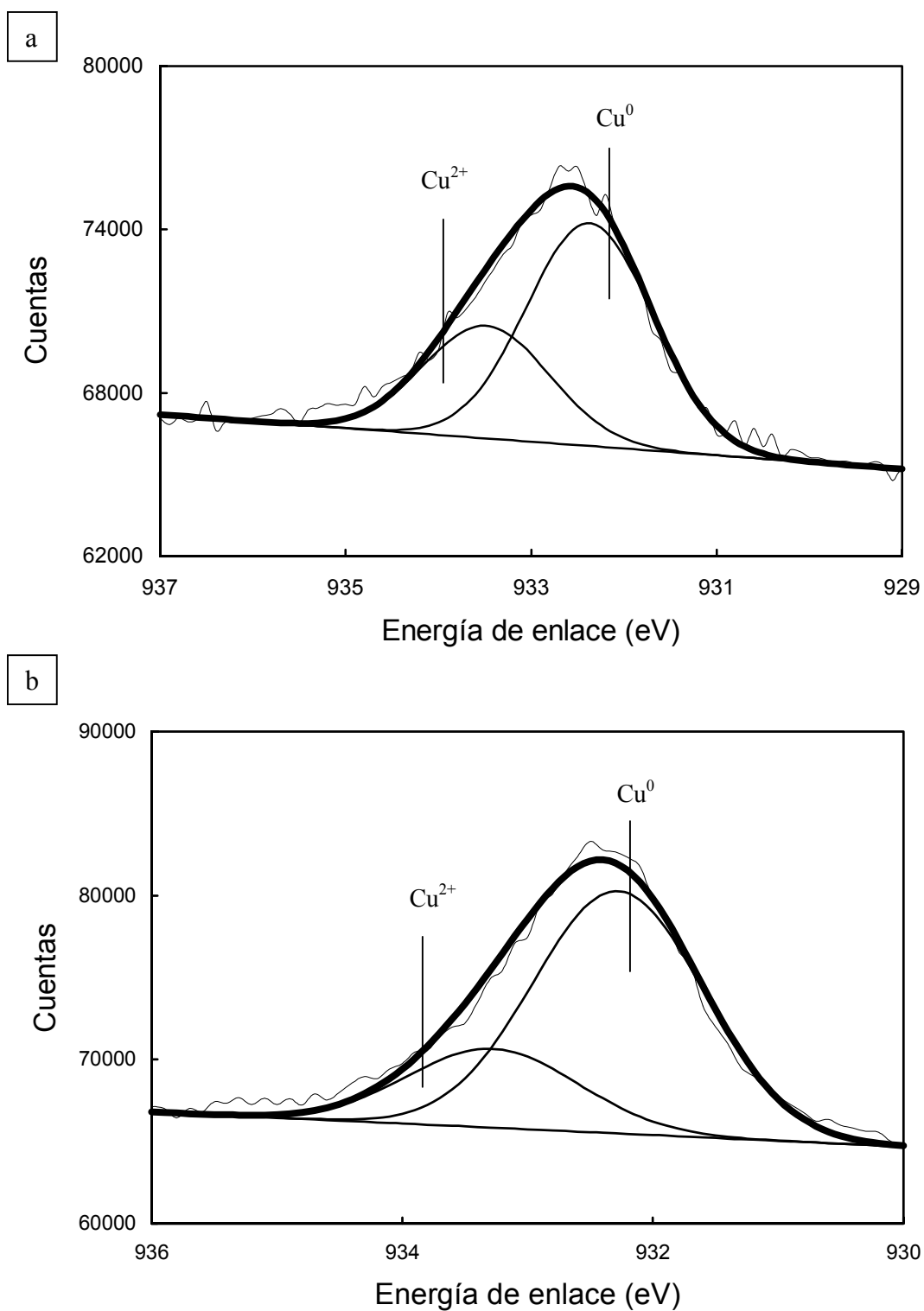


Figura 3.16. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$ de una muestra de cascarilla, tratada con una solución de Cu (II) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$, tiempo de limpieza con Ar 10 min. (a) $C_0 = 0,75\text{ g/L}$; (b) $C_0 = 5,0\text{ g/L}$.

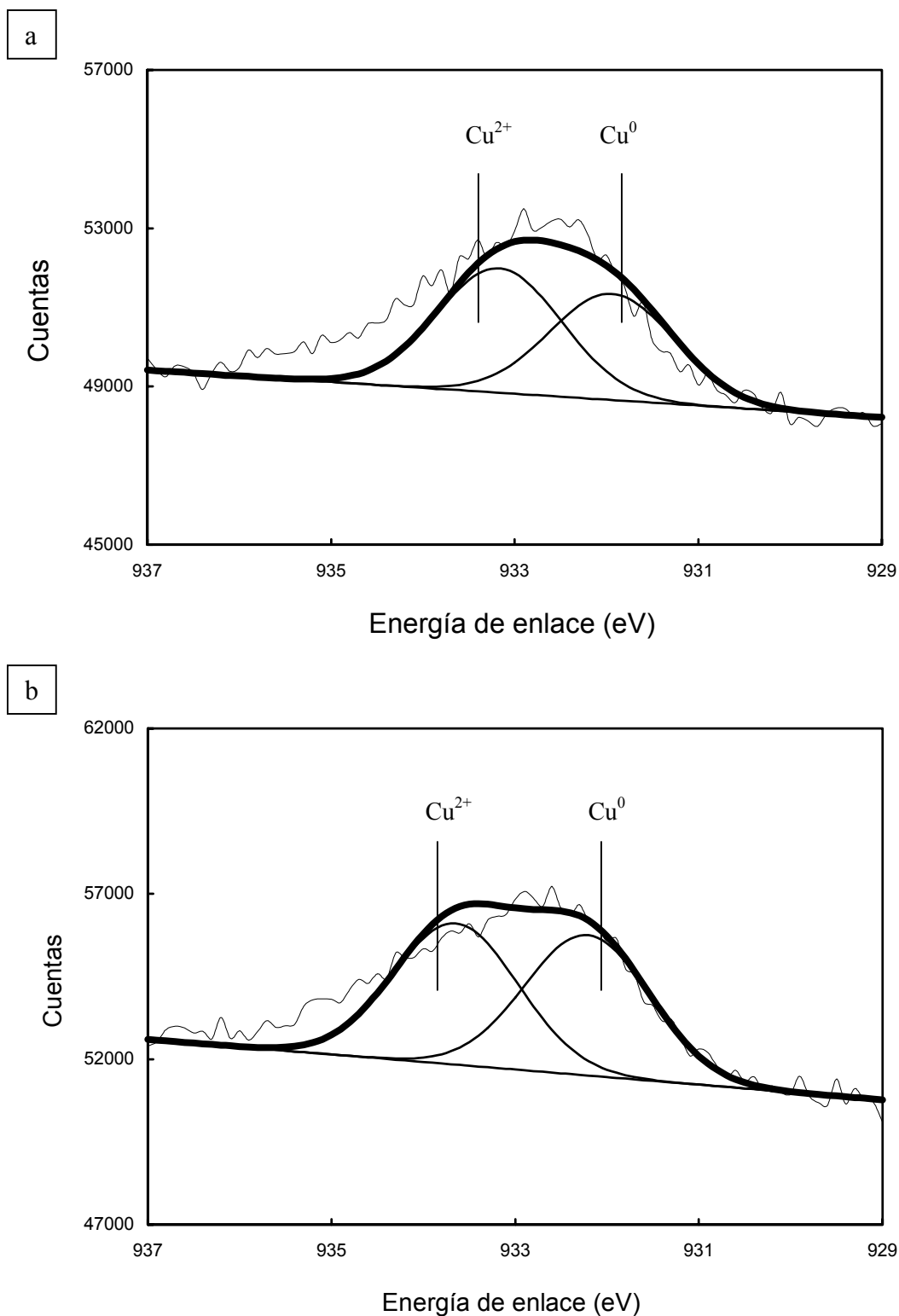


Figura 3.17. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución del pico $\text{Cu}2p_{3/2}$ de una muestra de cascarilla, tratada con una solución de Cu (II) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h, $\text{pH}_i = 2,0$, tiempo de limpieza con Ar 10 min (a) $C_0 = 0,75\text{ g/L}$; (b) $C_0 = 4,0\text{ g/L}$.

En las Figuras 3.18 y 3.19 se muestran los espectros de alta resolución del pico $\text{Fe}2p_{3/2}$ de las muestras de cascarilla estudiadas tratadas con diferentes soluciones de Cu (II). Se muestra el desdoblamiento del pico $\text{Fe}2p_{3/2}$ en otros dos con energías de enlace de 711,6 y 709,5 eV correspondientes a Fe^{3+} y Fe^{2+} (en forma de óxidos) respectivamente. En estas muestras de cascarilla están presentes tanto Fe^{3+} como Fe^{2+} que también están en la cascarilla inicial, pero no aparece el pico de energía de enlace correspondiente al hierro metálico (706,7 eV) que se encuentra en el material inicial.

Resultados similares se obtienen en el estudio realizado de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X con las diferentes muestras de cascarilla tratadas con soluciones de Cu (II) de diferentes concentraciones, obtenidas en los ensayos realizados a diferentes temperaturas, en esta Memoria.

La presencia de Cu^0 en la superficie de la cascarilla ha sido confirmada mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X por lo que se puede considerar que, la eliminación de iones Cu^{2+} mediante cascarilla de laminación se puede explicar fundamentalmente por un proceso de cementación, entre los iones Cu^{2+} en solución y el Fe^0 contenido en la cascarilla. Como consecuencia de este proceso, el Cu^{2+} se reduce a cobre metálico, depositándose sobre la cascarilla y el hierro metálico se oxida a Fe^{2+} , pasando estos iones a la disolución.

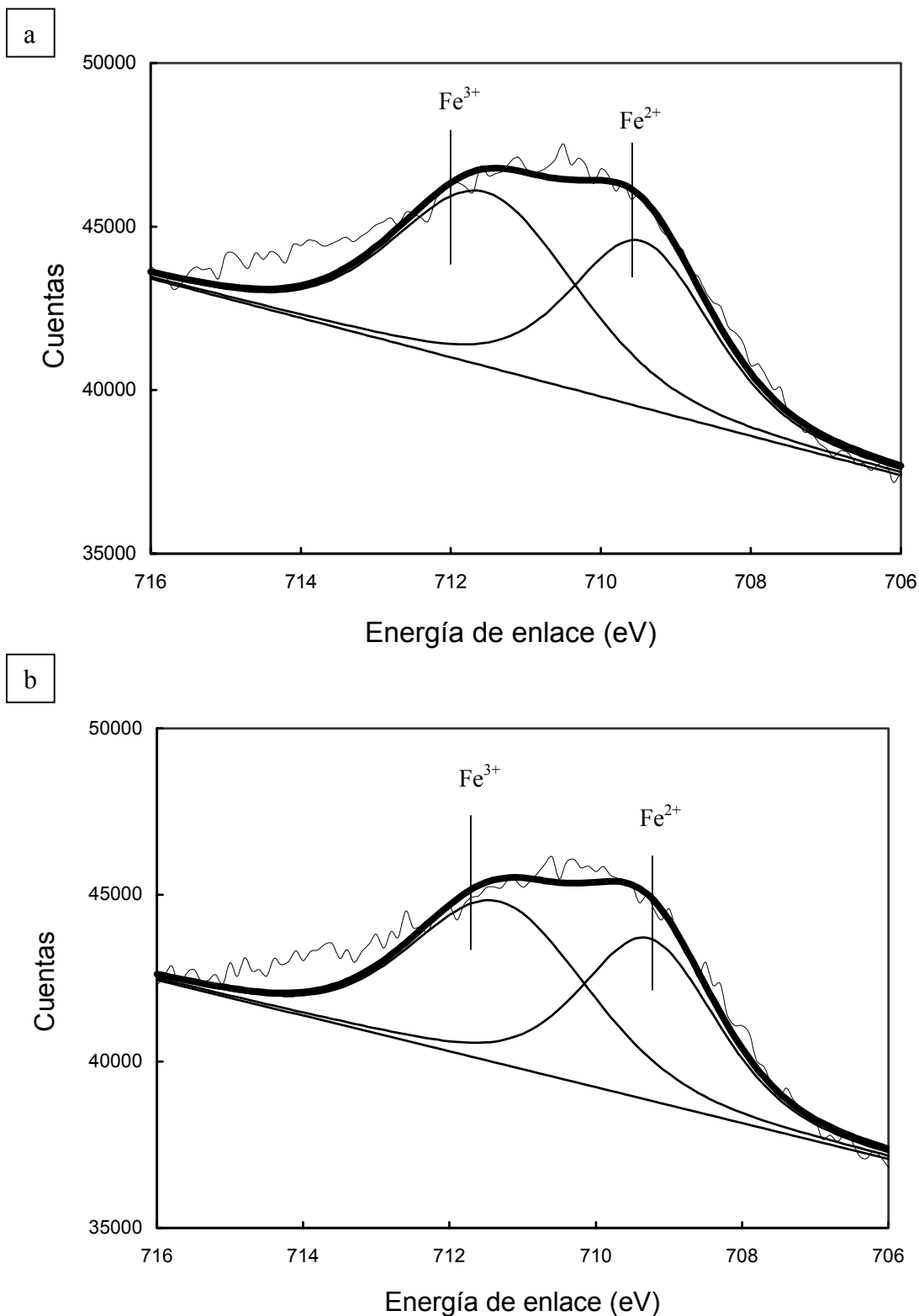


Figura 3.18. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución del pico $\text{Fe}2p_{3/2}$ de una muestra de cascarilla, tratada con una solución de Cu (II) a 60 °C durante 5 h, $\text{pH}_i = 4,5$, tiempo de limpieza con Ar 10 min. (a) $C_0 = 0,75$ g/L; (b) $C_0 = 5,0$ g/L.

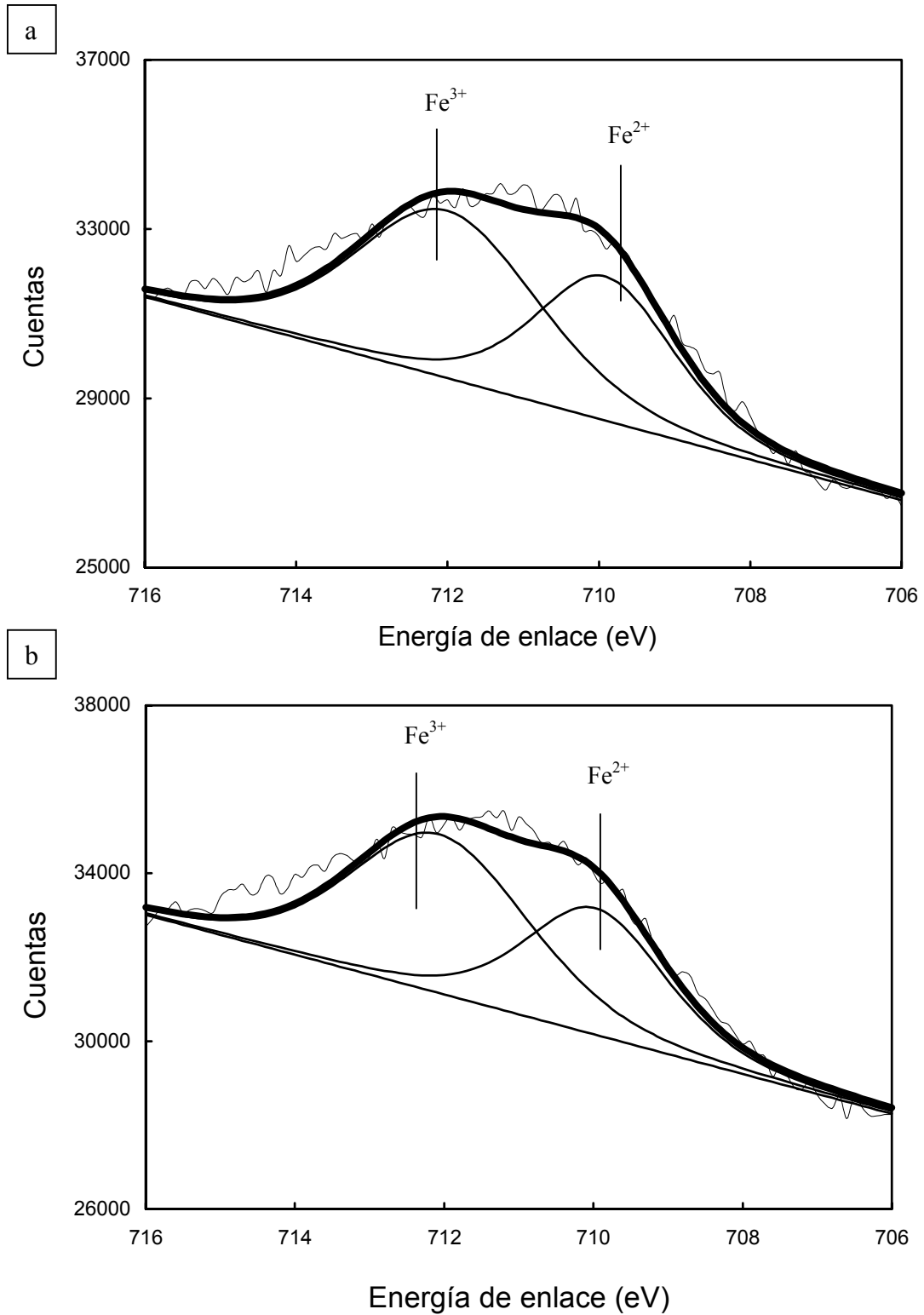


Figura 3.19. Espectros de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de alta resolución del pico $\text{Fe}2p_{3/2}$ de una muestra de cascarilla, tratada con una solución de Cu (II) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h , $\text{pH}_i = 2,0$, tiempo de limpieza con Ar 10 min . (a) $C_0 = 0,75\text{ g/L}$; (b) $C_0 = 4,0\text{ g/L}$.

3.3. ESTUDIO DE LA DESORCIÓN DE Cu (II)

La desorción es la operación contraria a la adsorción, es decir, el ión o iones metálicos se transfieren desde la cascarilla a la disolución acuosa; por lo tanto tiene lugar un cambio en el sentido del equilibrio respecto a la adsorción, o en este caso concreto, a la fijación de cobre.

Los ensayos de desorción se han realizado a partir de muestras de cascarilla de laminación cargada con cobre procedentes del proceso de eliminación anteriormente estudiado. Se han llevado a cabo ensayos con H_2O destilada, soluciones de HCl 1 M, soluciones de HNO_3 de diferentes concentraciones y soluciones de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ al 0,5-0,5 % v-v/v en agua como desorbentes, a diferentes tiempos de reacción. Se utilizó HNO_3 por su poder oxidante del cobre metálico y HCl por su capacidad de complejación con el catión.

3.3.1. ENSAYOS DE DESORCIÓN CON AGUA DESTILADA

Los ensayos se han llevado a cabo adicionando a 2 g de 4 muestras de cascarilla cargada con cobre (5,44, 5,46, 5,52 y 13,36 mg/g de Cu *), 30 mL de agua destilada. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante un tiempo de reacción de 5 horas a 20 y 50 °C.

La desorción de este metal con H_2O destilada es nula para las cuatro muestras y a las dos temperaturas ensayadas.

* Ver Tabla 3.6.

3.3.2. ENSAYO DE DESORCIÓN CON UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 1 M

El ensayo se ha realizado adicionando a 0,5 g de muestra de cascarilla cargada con

cobre (5,92 mg/g de Cu), 25 mL de una solución de HCl 1 M. El proceso se ha realizado manteniendo la suspensión en continua agitación, a diferentes tiempos de reacción y 20 °C.

La Figura 3.20 representa el tanto por ciento de metal desorbido de la muestra de cascarilla estudiada frente al tiempo de reacción, utilizando como desorbente una solución de HCl 1 M. Se observa que la desorción del cobre con el ácido aumenta con tiempo, llegando a desorberse en un 74,5 % a las 5 horas de reacción.

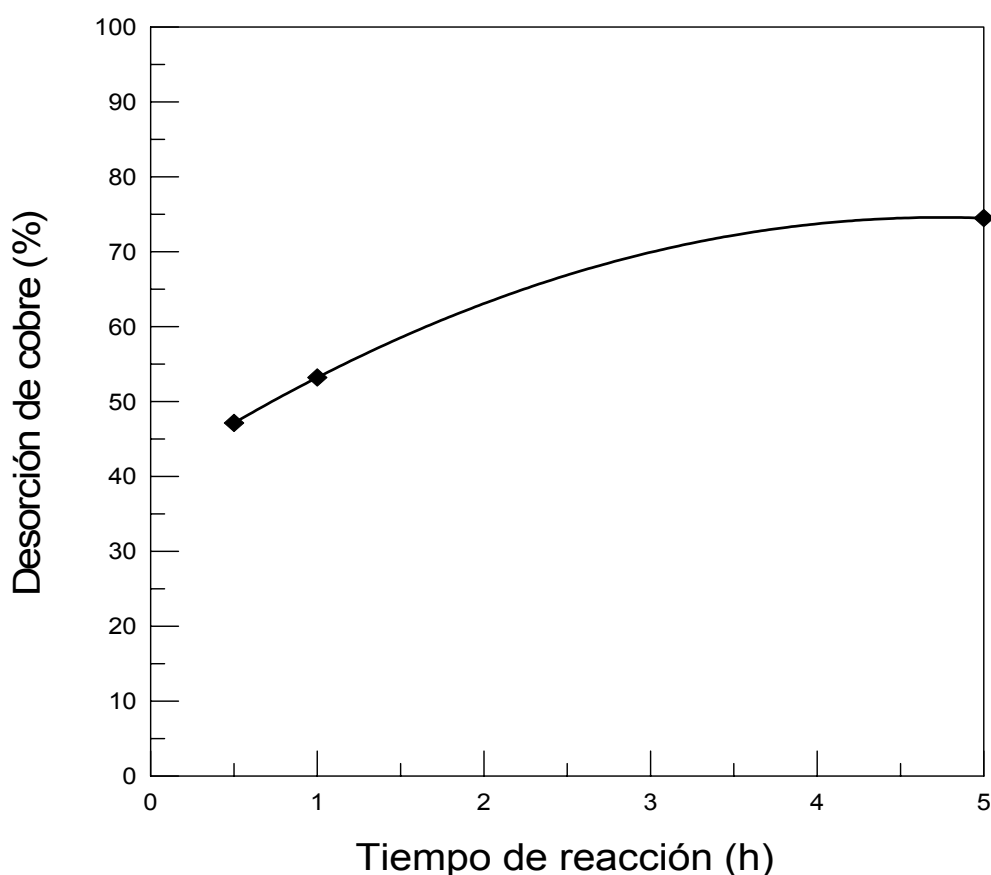


Figura 3.20. Variación del porcentaje de desorción de cobre con el tiempo utilizando HCl 1 M como desorbente.

La disolución final del proceso de desorción realizado con HCl 1 M es una disolución impura, ya que contiene hierro en solución, que procede de la cascarilla debido al proceso llevado a cabo. En la Tabla 3.6 se muestra el contenido de hierro lixiviado en el proceso de desorción de cobre, a un tiempo de reacción de 5 horas. Por lo que el proceso de desorción de cobre con este desorbente no es favorable.

Tabla 3.6. Porcentaje de cobre y contenido de hierro en disolución a $t = 5$ h. Desorbente HCl 1 M, $T = 20$ °C.

Desorción de cobre (%)	Contenido de hierro (g/L)
74,5	3,6

3.3.3. ENSAYOS DE DESORCIÓN CON SOLUCIONES DE ÁCIDO NÍTRICO

3.3.3.1. Influencia de la variación de la concentración del ácido en la desorción de cobre

Los ensayos para realizar este estudio se han llevado a cabo adicionando a 1 g de 2 muestras de cascarilla cargada con cobre (5,97 y 44,90 mg/g de Cu), 25 mL de HNO_3 al 2 % v/v en agua destilada. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables a 20 °C. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 5 horas. El proceso realizado se repitió con soluciones de HNO_3 al 1, 0,5 y 0,1 % v/v en agua y la mezcla HNO_3 - H_2SO_4 al 0,5-0,5 v-v/v en agua.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.21. En la Figura 3.21 (a) se observa que, en general, al aumentar la concentración de ácido nítrico en solución aumenta la desorción de cobre de la cascarilla, llegando a alcanzarse un 95,8 % aproximadamente de cobre desorbido a las 5 horas de reacción, utilizando HNO_3 al 2 % v/v en agua como desorbente. Con la mezcla ácido nítrico-ácido sulfúrico al 0,5-0,5 % v-v/v en agua se desorbe más metal que con ácido nítrico al 1 % v/v. En la Figura 3.21 (b) se puede observar que la desorción de cobre, para una muestra que contiene mayor cantidad de metal, aumenta con la concentración de ácido nítrico, llegando a la desorción completa a las 5 horas de reacción utilizando una solución de ácido nítrico al 2 % v/v en agua.

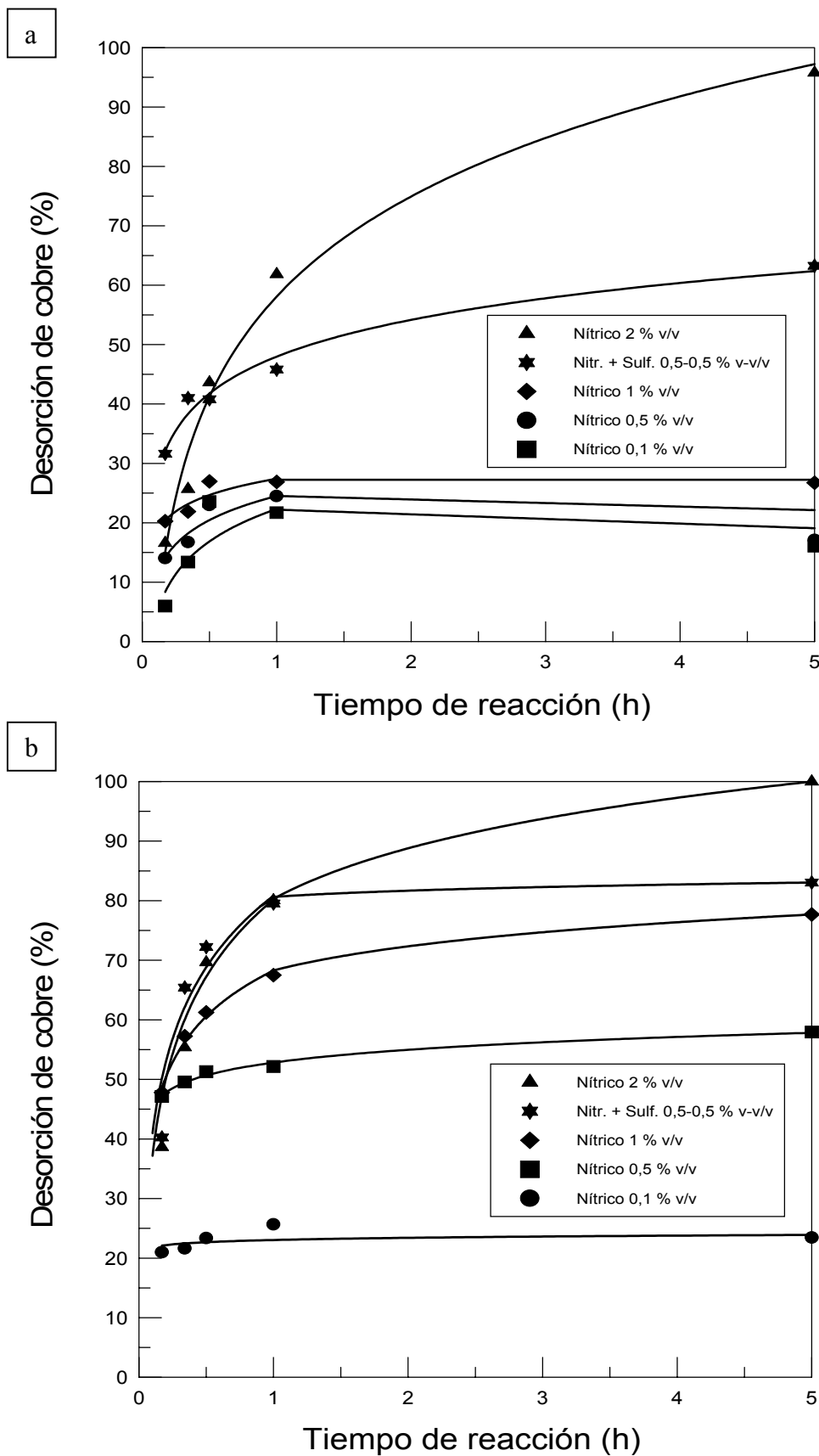


Figura 3.21. Variación del porcentaje de desorción de cobre con el tiempo utilizando diferentes desorbentes. (a) $C_{\text{cobre en cascarilla}} = 5,97 \text{ mg/g}$; (b) $C_{\text{cobre en cascarilla}} = 44,90 \text{ mg/g}$.

En este caso la desorción de cobre es mayor con la mezcla ácido nítrico-ácido sulfúrico al 0,5-0,5 % v-v/v en agua que con ácido nítrico al 1 % v/v en agua, aunque es este caso la diferencia de porcentaje de cobre desorbido es mucho menor que en el caso de la muestra anterior.

En las Tablas 3.7 y 3.8 se muestran los porcentajes de los ensayos de desorción realizados con las dos muestras de cascarilla cargada estudiadas. En los dos casos el mayor porcentaje de desorción de cobre se consigue con ácido nítrico al 2 % v/v a las 5 horas de reacción. La desorción en todos los casos aumenta en general con el tiempo de reacción.

Tabla 3.7. *Porcentajes de desorción de cobre. Concentración de cobre en la cascarilla 5,97 mg/g .*

Tiempo	Desorción	Desorción	Desorción	Desorción	Desorción
(h)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
	N * 2 % v/v	N * 1 % v/v	N * 0,5 % v/v	N * 0,1 % v/v	M ** 0,5-0,5 % v-v/v
0,17	16,6	20,3	6,0	14,0	31,6
0,34	25,7	21,9	13,4	16,7	41,0
0,50	43,6	27,0	23,6	23,0	40,8
1	61,9	26,9	21,7	24,5	45,8
5	95,8	26,7	16,1	17,1	63,3

* N = HNO_3 .

** M = $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Para el caso de la muestra de cascarilla cargada con baja cantidad de cobre, los porcentajes mayores de desorción del metal se consiguen utilizando HNO_3 al 2 % v/v y la mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ al 0,5-0,5 % v-v/v. En el caso de la muestra de cascarilla cargada con mayor cantidad de cobre, los mayores porcentajes de desorción se consiguen con HNO_3 al 2 % v/v, la mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ al 0,5-0,5 % v-v/v y HNO_3 al 1 % v/v.

Las disoluciones finales de los procesos de desorción ensayados contienen, también en este caso, hierro en solución procedente de la cascarilla. En las Tablas 3.9 y 3.10 se muestra la cantidad de hierro que aparece en las disoluciones de los procesos de desorción

de los cationes estudiados para las muestras consideradas, a un tiempo de reacción de 5 horas.

Tabla 3.8. Porcentajes de desorción de cobre. Concentración de cobre en la cascarilla 44,90 mg/g.

Tiempo (h)	Desorción (%)	Desorción (%)	Desorción (%)	Desorción (%)	Desorción (%)
	N * 2 % v/v	N * 1 % v/v	N * 0,5 % v/v	N * 0,1 % v/v	M ** 0,5-0,5 % v-v/v
0,17	38,6	47,8	47,1	21,0	40,3
0,34	54,4	57,3	49,6	21,7	65,4
0,50	69,7	61,2	51,3	23,4	72,2
1	80,1	67,5	52,2	25,7	79,5
5	100	77,7	58,0	23,5	83,1

* N = HNO_3 .

** M = HNO_3 - H_2SO_4 .

Tabla 3.9. Porcentaje de cobre y contenido de hierro en disolución a $t = 5$ h. Concentración de cobre en la cascarilla 5,97 mg/g.

Desorbente	Desorción de cobre (%)	Contenido de hierro (g/L)
HNO_3 2 % v/v	95,8	5,3
HNO_3 1 % v/v	26,7	1,9
HNO_3 0,5 % v/v	16,1	1,7
HNO_3 0,1 % v/v	17,1	0,2
M * 0,5-0,5 % v-v/v	63,3	6,9

* M = HNO_3 - H_2SO_4 .

Tabla 3.10. Porcentaje de cobre y contenido de hierro en disolución a $t = 5$ h. Concentración de cobre en la cascarilla 44,90 mg/g.

Desorbente	Desorción de cobre (%)	Contenido de hierro (g/L)
HNO_3 2 % v/v	100	10,6
HNO_3 1 % v/v	77,7	1,3
HNO_3 0,5 % v/v	58,0	0,7
HNO_3 0,1 % v/v	23,5	0,1
M * 0,5-0,5 % v-v/v	83,1	4,0

* M = HNO_3 - H_2SO_4 .

Se observa que el contenido de hierro en solución es mayor, en los dos casos, al aumentar la concentración del ácido nítrico. Utilizando la mezcla de ácidos nítrico-sulfúrico al 0,5-0,5 % v-v/v en agua se eluye más hierro a la disolución final que cuando se emplea como desorbente una solución de ácido nítrico al 1 % v/v en agua. Con la mezcla nítrico-sulfúrico se desorbe más cobre, pero también se eluye más hierro a la disolución con lo que la relación Cu/Fe (%) (3,9 y 15,4 frente a 2,5 y 5,6 para los desorbentes HNO_3 al 1 % v/v y $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ al 0,5-0,5 % v-v/v respectivamente, correspondientes estos valores a las dos muestras estudiadas) es mayor cuando se utiliza HNO_3 al 1 % v/v que cuando se emplea la mezcla nítrico-sulfúrico. Esta mezcla es más reactiva para el cobre pero también para el hierro.

3.3.3.2. Efecto de la variación de la relación sólido/líquido en la desorción de cobre

Se han realizado ensayos de desorción utilizando una muestra de cascarilla cargada con 44,90 mg/g de Cu, adicionando a tres réplicas de 1 g de esta cascarilla cargada de cobre, 50, 25 y 12,5 mL de HNO_3 al 1 % v/v en agua (relación S/L = 20, 40 y 80 g/L respectivamente). El proceso se ha llevado a cabo manteniendo las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables a 20 °C. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 5 horas.

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos. Se observa que el porcentaje de desorción en los tres casos aumenta con el tiempo de reacción y que el mayor porcentaje de desorción de cobre se consigue utilizando la relación 1 g de cascarilla/50 mL de ácido nítrico al 1 % v/v en agua (20 g/L), alcanzándose un 99,4 % de desorción del metal a las 5 horas de reacción.

La Figura 3.22 representa el tanto por ciento de cobre desorbido frente al tiempo de reacción para las tres relaciones sólido/líquido estudiadas, mostrando que al aumentar la relación sólido/líquido disminuye la desorción de cobre.

La disminución de la relación sólido/líquido mejora el tanto por ciento de cobre desorbido, pero en esta afirmación hay que tener en cuenta la cantidad de hierro eluido la

disolución final, por lo que la relación Cu/Fe (%) (15,4 y 5,9 para las relaciones S/L de 40 y 20 g/L respectivamente) es mayor cuando se utiliza la relación de 40 g/L que cuando se emplea la relación de 20 g/L, por lo que el proceso de desorción de cobre no mejora al disminuir la relación sólido/líquido de 40 g/L a 20 g/L.

Tabla 3.11. Porcentajes de desorción de cobre para diferentes relaciones sólido/líquido.

Tiempo (h)	Desorción (%) Relación S/L (20 g/L)	Desorción (%) Relación S/L (40 g/L)	Desorción (%) Relación S/L (80 g/L)
0,17	49,6	47,8	40,3
0,34	61,3	57,3	49,4
0,50	73,4	61,3	50,8
1	85,6	67,5	50,9
5	99,4	77,7	56,6

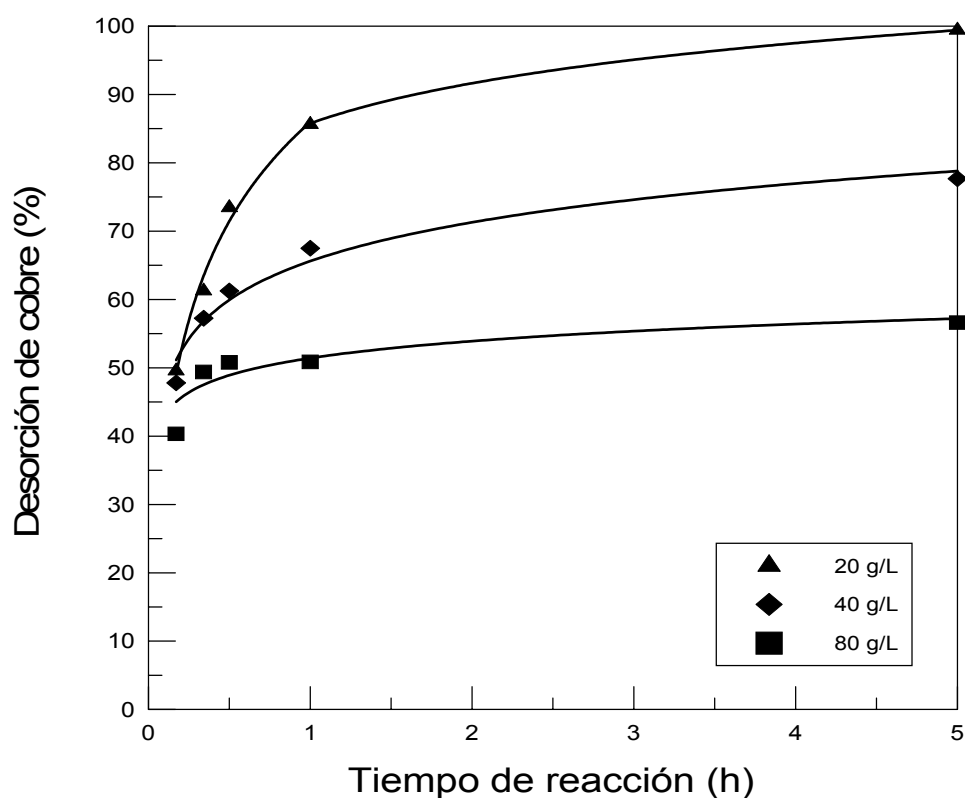


Figura 3.22. Variación del porcentaje de desorción de cobre con el tiempo utilizando diferentes relaciones sólido/líquido.

En la Tabla 3.12 se muestra el contenido de hierro lixiviado, procedente de la cascarilla, en cada uno de los procesos de desorción del cobre llevados a cabo con diferentes relaciones S/L, a un tiempo de reacción de 5 horas.

Tabla 3.12. Porcentaje de cobre y contenido de hierro en disolución a $t = 5$ h, para diferentes relaciones sólido/líquido.

Relación S/L (g/L)	Desorción de cobre (%)	Contenido de hierro (g/L)
20	99,4	2,2
40	77,7	1,3
80	56,6	1,0

3.4. BALANCES DE LA OPERACIÓN DE ELIMINACIÓN/DESORCIÓN CON LA CASCARILLA

A continuación se muestran en las Tablas 3.13-3.16 los balances obtenidos en la eliminación/desorción del cobre para los diferentes desorbentes utilizados. En las tablas la terminología empleada se refiere a:

C_o es la concentración inicial de cobre en la disolución.

V_i es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla en el proceso de eliminación.

$Masa\ casc_i$ es la masa de cascarilla puesta en contacto con la disolución de cobre en el proceso de eliminación.

C es la concentración de cobre en la disolución de equilibrio.

Eliminación Cu indica el porcentaje de cobre eliminado de la disolución inicial.

C_{casc} es la cantidad de cobre eliminado por unidad de masa de cascarilla.

Desorbente indica la disolución empleada para desorber el cobre contenido en la cascarilla cargada.

V_f es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla cargada en el proceso de desorción.

Masa casc_f es la masa de cascarilla puesta en contacto con la disolución de elución en el proceso de desorción.

C_d es la concentración de cobre en disolución a cada tiempo (t_d) en el proceso de desorción.

Fe indica la concentración de hierro en disolución a cada tiempo (t_d) en el proceso de desorción.

Desorción Cu indica el porcentaje de cobre eluido de la cascarilla a cada tiempo t_d .

t_d es el tiempo de desorción.

Tabla 3.13. Balances de la operación de eliminación/desorción del cobre.

C₀	V_i	Masa	C	Eliminación_{t = 5 h}	C_{casc} *	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	casc_i (g)	(g/L)	Cu (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	casc_f (g)	(g/L)	(g/L)	Cu (%)	(h)
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,040	1,8	16,6	0,17
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,061	2,2	25,7	0,34
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,104	4,1	43,6	0,50
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,148	4,6	61,9	1
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,229	5,3	95,8	5
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	0,709	0,9	38,6	0,17
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	1,0	2,8	55,4	0,34
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	1,3	3,0	69,7	0,50
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	1,5	4,6	80,9	1
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 2 % v/v	25	1	1,9	10,6	100	5
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,048	1,9	20,3	0,17
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,052	2,5	21,9	0,34
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,064	2,3	27,0	0,50
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,064	1,8	36,9	1
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,064	1,9	26,7	5
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	0,858	0,7	47,8	0,17
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	1,0	1,2	57,5	0,34
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	1,1	1,3	61,3	0,50
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	1,2	1,5	67,5	1
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	25	1	1,4	2,1	77,7	5

* Considerando que en la muestra de cascarilla utilizada (fracción < 0,5 mm) existe un 0,54 % de Cu.

Tabla 3.14. Balances de la operación de eliminación/desorción del cobre.

C_o	V_i	Masa	C	Eliminación_{t = 5 h}	C_{case} *	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	casc_i (g)	(g/L)	Cu (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	casc_f (g)	(g/L)	(g/L)	Cu (%)	(h)
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	50	1	0,445	0,5	49,6	0,17
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	50	1	0,550	0,9	61,3	0,34
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	50	1	0,659	1,2	73,4	0,50
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	50	1	0,769	1,6	85,6	1
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	50	1	0,893	2,2	99,4	5
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	12,5	1	1,4	2,0	40,3	0,17
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	12,5	1	1,8	2,2	49,4	0,34
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	12,5	1	1,8	1,8	50,8	0,50
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	12,5	1	1,8	1,8	50,9	1
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 1 % v/v	12,5	1	2,0	2,0	56,6	5
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,014	0,5	6,0	0,17
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,032	0,8	13,4	0,34
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,056	1,5	23,6	0,50
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,052	1,5	21,7	1
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,038	1,7	16,1	5
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,865	0,9	47,1	0,17
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,910	0,9	49,6	0,34
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,942	0,9	51,3	0,50
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	0,958	0,8	52,2	1
7,8	100	10	3,8	51,7	45,9	HNO ₃ 0,5 % v/v	25	1	1,1	0,7	58,0	5

* Considerando que en la muestra de cascarilla utilizada (fracción < 0,5 mm) existe un 0,54 % de Cu.

Tabla 3.15. Balances de la operación de eliminación/desorción del cobre.

C _o	V _i	Masa	C	Eliminación _{t = 5 h}	C _{case} *	Desorbente	V _f	Masa	C _d	Fe	Desorción	t _d
(g/L)	(mL)	case _i (g)	(g/L)	Cu (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	case _f (g)	(g/L)	(g/L)	Cu (%)	(h)
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,034	0,3	14,0	0,17
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,040	0,3	16,7	0,34
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,055	0,2	23,0	0,50
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,058	0,3	24,5	1
0,099	100	10	0,042	57,4	5,97	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,041	0,2	17,1	5
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,386	0,1	21,0	0,17
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,397	0,1	21,7	0,34
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,429	0,1	23,4	0,50
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,471	0,1	25,7	1
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	HNO ₃ 0,1 % v/v	25	1	0,431	0,1	23,5	5
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,075	4,7	31,6	0,17
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,097	5,4	41,0	0,34
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,097	6,5	40,8	0,50
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,108	7,4	45,8	1
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,150	6,9	63,3	5
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	0,723	1,7	40,3	0,17
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	1,2	3,1	65,4	0,34
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	1,3	3,5	72,4	0,50
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	1,4	3,7	79,5	1
6,9	100	10	3,0	57,0	44,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	25	1	1,5	4,0	83,1	5

* Considerando que en la muestra de cascarilla utilizada (fracción < 0,5 mm) existe un 0,54 % de cobre.

¹ M = HNO₃-H₂SO₄.

Tabla 3.16. *Balances de la operación de eliminación/desorción del cobre.*

C₀	V_i	Masa	C	Eliminación_{t = 5 h}	C_{casc} *	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	casc_i (g)	(g/L)	Cu (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	casc_f (g)	(g/L)	(g/L)	Cu (%)	(h)
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	HCl 1M	25	0,5	0,056	3,6	47,1	0,50
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	HCl 1M	25	0,5	0,063	3,6	53,2	1
0,053	100	10	0,0006	98,9	5,92	HCl 1M	25	0,5	0,088	3,6	74,5	5

* Considerando que en la muestra de cascarilla utilizada (fracción < 0,5 mm) existe un 0,54 % de cobre.

En las tablas se observa que en los procesos de eliminación/desorción llevados a cabo, con ninguno de los desorbentes ensayados se concentra el cobre existente en las soluciones iniciales, a excepción de los procesos resumidos mostrados en la Tabla 3.17, en los que aparentemente si se concentra el metal.

Tabla 3.17. Comparación entre la concentración inicial de cobre en disolución y el cobre desorbido en los procesos en los que C_d es mayor que C_0 .

C_0 (g/L)	Eliminación _{t = 5 h} Cu (%)	Desorbente T = 20 °C	C_d (g/L)	Desorción Cu (%)	t_d (h)
0,099	57,4	HNO ₃ 2 % v/v	0,104	43,6	0,50
0,099	57,4	HNO ₃ 2 % v/v	0,148	61,9	1
0,099 *	57,4 *	HNO ₃ 2 % v/v *	0,229 *	95,8 *	5 *
0,053	98,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	0,075	31,6	0,17
0,053	98,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	0,097	41,0	0,34
0,053	98,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	0,097	40,8	0,50
0,053	98,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	0,108	45,8	1
0,053	98,9	M ¹ 0,5-0,5 % v-v/v	0,150	63,3	5
0,053	98,9	HCl 1M	0,056	47,1	0,50
0,053	98,9	HCl 1M	0,063	53,2	1
0,053	98,9	HCl 1M	0,088	74,5	5

¹ M = HNO₃-H₂SO₄.

En estos procesos se debe de tener en cuenta que en la muestra de cascarilla utilizada existe un 0,54 % de Cu y que este cobre se desorbe junto al cobre contenido en la cascarilla cargada, procedente del proceso de eliminación del que proceden las muestras utilizadas en los procesos de desorción. Considerando el proceso marcado con un asterisco (*) en el que la desorción del metal es casi del 100 %, de los 0,229 g/L de cobre desorbidos sólo 0,023 g/L de cobre proceden del metal con el que está cargada la cascarilla (según la relación sólido/líquido utilizada para llevar a cabo el ensayo), por lo que claramente se puede afirmar que en este caso tampoco se concentra el cobre existente en la solución inicial.

En los ejemplos de los otros procesos realizados la explicación es semejante. Por lo que, en realidad, en ninguno de los procesos de eliminación/desorción estudiados se concentra el cobre existente en las soluciones iniciales.

**IV. APLICACIÓN DE CASCARILLA DE
LAMINACIÓN PARA ELIMINAR OTROS
IONES (Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN**

**IV. APLICACIÓN DE CASCARILLA DE
LAMINACIÓN PARA ELIMINAR OTROS
IONES (Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN**

IV. APLICACIÓN DE CASCARILLA DE LAMINACIÓN PARA ELIMINAR OTROS IONES (Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN

4.1. ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE Cd (II), Zn (II) y Pb (II) SOBRE CASCARILLA

4.1.1. VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA CASCARILLA CON LA CONCENTRACIÓN DEL CATIÓN

Se ha estudiado la variación de la capacidad de adsorción de la cascarilla con la concentración de los cationes metálicos en el equilibrio, a diferentes temperaturas.

Los ensayos necesarios para realizar dicho estudio se han llevado a cabo adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal correspondiente, cuya concentración varió entre 0,015 y 3,0 g/L y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante el tiempo de equilibrio previamente fijado (5 h). La temperatura de los ensayos varió desde 20 hasta 80 °C. El valor del pH inicial fue $\text{pH}_i = 5,0 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

Los resultados obtenidos en dichos ensayos se muestran en las Figuras 4.1 y 4.2, en las que se observa que la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla (X) es mayor para las concentraciones de ión metálico en solución (C) más altas, para todas las temperaturas. La capacidad de adsorción de la cascarilla aumenta considerablemente con la temperatura en los casos del Zn (II) y del Cd (II), estando especialmente favorecida para el caso del Zn (II) a 80 °C. A las distintas temperaturas la carga máxima de Pb (II) adsorbida en la cascarilla es prácticamente independiente de la temperatura.

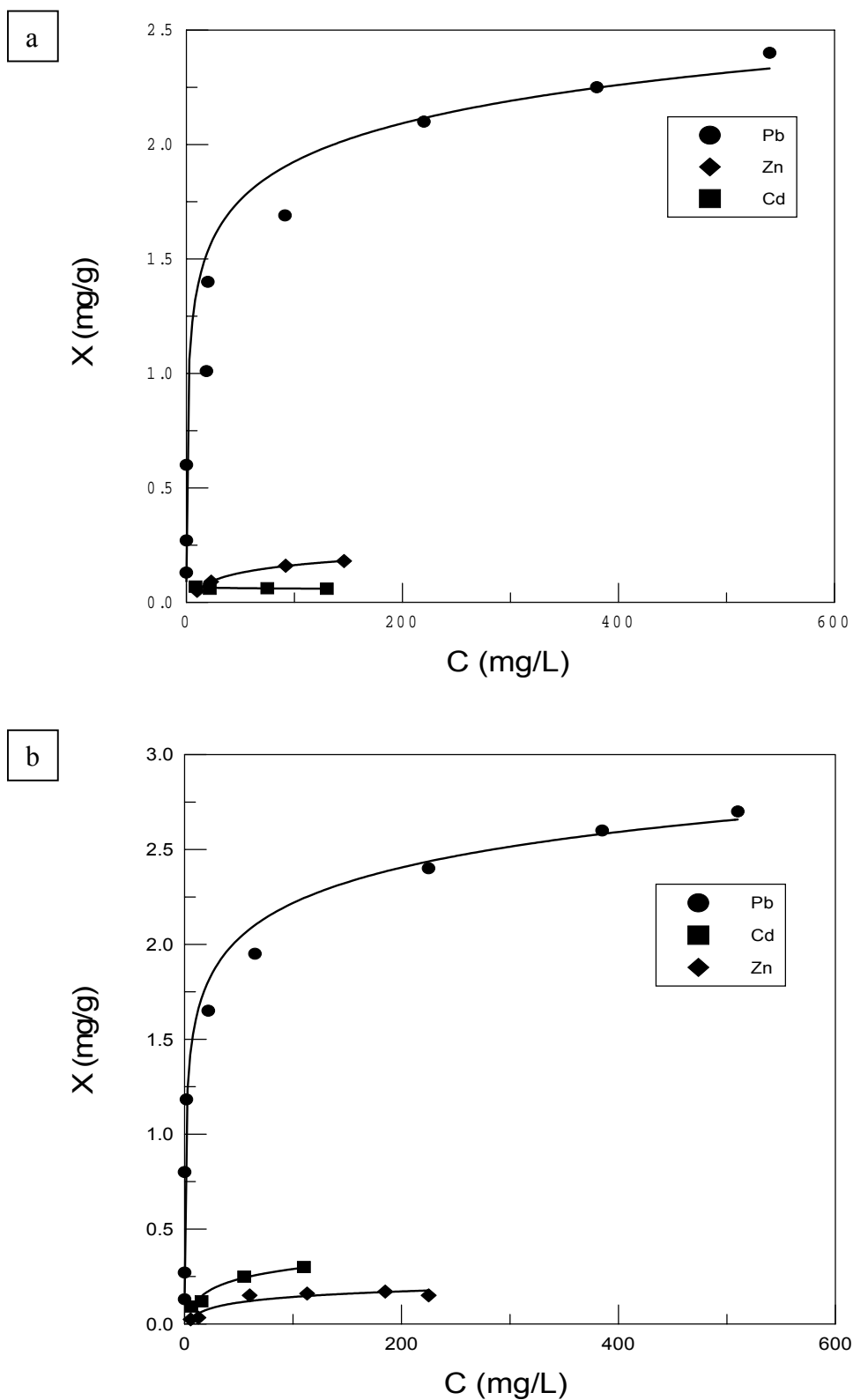


Figura 4.1. Masa de los iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de cascarilla en función de las concentraciones de los cationes en solución en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 20 °C; (b) 40 °C.

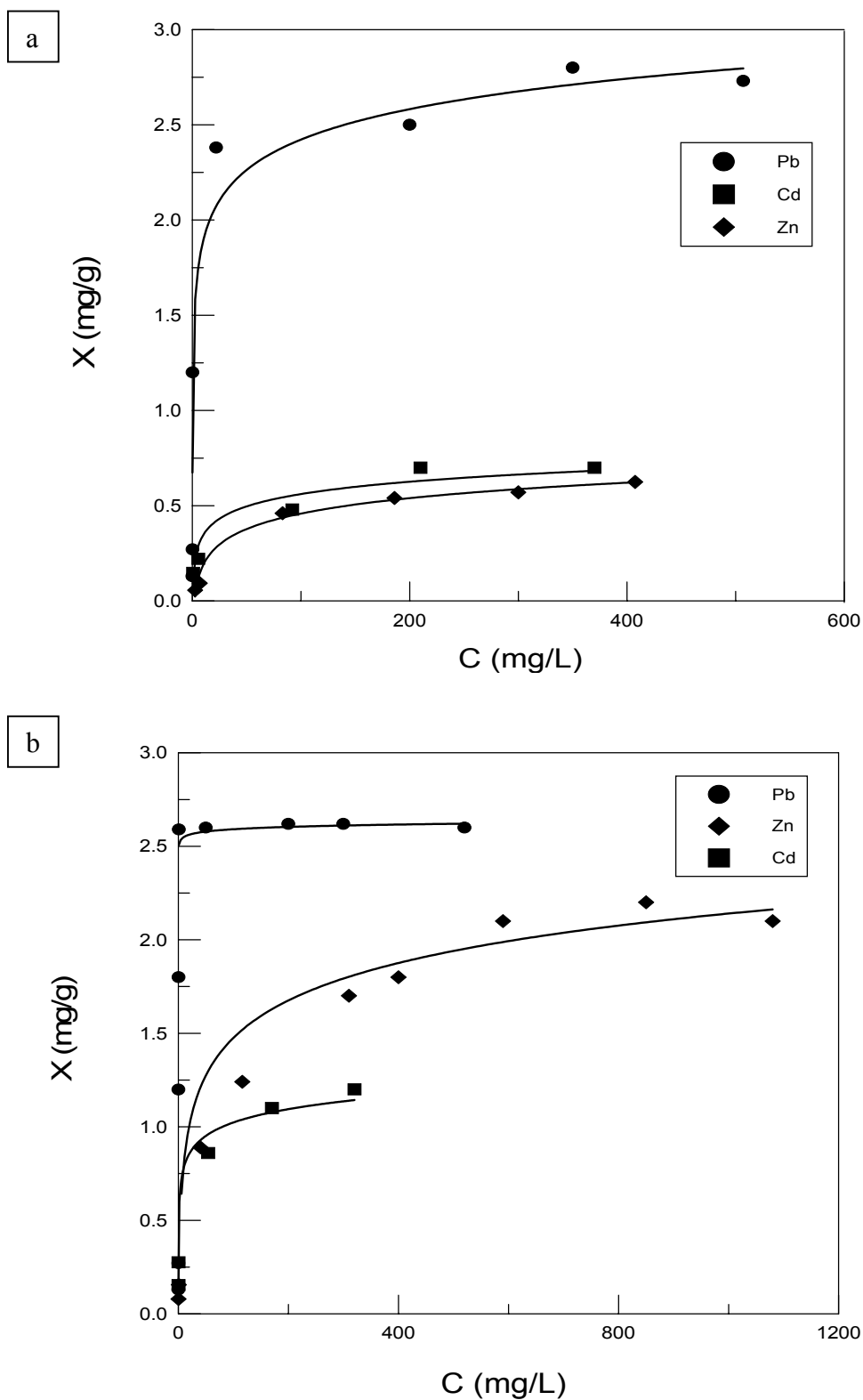


Figura 4.2. Masa de los iones metálicos adsorbidos por unidad de masa de cascarilla en función de las concentraciones de los cationes en solución en el equilibrio. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 60 °C; (b) 80 °C.

4.1.1.1. Isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich

El estudio de la dependencia de la capacidad de adsorción de la cascarilla con la concentración del catión metálico en el equilibrio, se ha realizado empleando las ecuaciones de Langmuir (4.1) y de Freundlich (4.2) [289,303,309]:

$$C/X = 1/X_m b + C/X_m \quad (4.1)$$

$$\log X = \log a + (1/n) \log C \quad (4.2)$$

donde C es la concentración del catión en el equilibrio, X es la cantidad de ión metálico adsorbido por unidad de masa de cascarilla, a y X_m indican la capacidad de adsorción de la cascarilla, b y n son constantes relacionadas con la intensidad de adsorción.

Langmuir

Este modelo supone que las moléculas se adsorben sobre la superficie hasta formar una monocapa completa (saturación) en cuyo momento cesa la adsorción, y que la superficie es energéticamente homogénea [310].

La isoterma de Langmuir se aplica a la quimisorción y con algunas restricciones a la adsorción física. Los parámetros de la ecuación (4.1) tienen significado físico. La ecuación de Langmuir describe relativamente bien la adsorción física (o química) sobre superficies sólidas con un tipo de centros activos de adsorción [309,310]. Langmuir intentó extender su teoría para explicar la heterogeneidad de los adsorbentes sólidos y el carácter de multicapa de la adsorción [310].

Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich (4.2) es una ecuación empírica. El modelo de Freundlich está basado en una distribución exponencial de los sitios de adsorción (sorción) y de energías. Y supone que las moléculas adsorbidas en la superficie pueden

interaccionar. Este modelo tiene en cuenta las heterogeneidades de las superficies [309-311].

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} sobre cascarilla de laminación, se calcularon comparativamente las isotermas de Langmuir y Freundlich en los intervalos de concentración y temperatura estudiados.

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran las isotermas de adsorción de Langmuir para el cadmio, cinc y plomo, en solución acuosa, a 20, 40, 60 y 80 °C. Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las isotermas de adsorción de Freundlich para el cadmio, cinc y plomo, en solución acuosa, a diferentes temperaturas.

Los parámetros de Langmuir (X_m , b) y los de Freundlich ($1/n$, a), calculados respectivamente de la pendiente y de la ordenada en el origen de cada isoterma, a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. *Parámetros de Langmuir y Freundlich en función de la temperatura.*

	<i>Isoterma</i>		<i>Langmuir</i>		<i>Isoterma</i>	<i>Freundlich</i>		
Ión	T	X _m	b	R ²	a	1/n	R ²	X _{mF}
metálico	(°C)	(mg/g)	(L/mg)					(mg/g)
Cd ²⁺	20	0,11	0,09	0,991	-	-	0,673	-
Cd ²⁺	40	0,37	0,04	0,986	0,04	0,42	0,989	0,30
Cd ²⁺	60	0,73	0,06	0,987	0,16	0,26	0,986	0,73
Cd ²⁺	80	1,20	0,13	0,994	0,40	0,20	0,970	1,28
Zn ²⁺	20	0,22	0,03	1	0,02	0,46	0,969	0,20
Zn ²⁺	40	0,19	0,02	0,970	0,01	0,55	0,961	0,18
Zn ²⁺	60	0,68	0,03	0,998	0,04	0,50	0,974	0,78
Zn ²⁺	80	2,17	0,02	0,990	0,19	0,38	0,998	2,21
Pb ²⁺	20	2,45	0,06	0,994	0,41	0,30	0,975	2,65
Pb ²⁺	40	2,72	0,15	0,998	0,50	0,28	0,887	2,89
Pb ²⁺	60	2,74	0,75	1	-	-	0,696	-
Pb ²⁺	80	2,60	2,01	1	-	-	0,501	-

X_{mF} = Adsorción máxima, obtenida de la isoterma de Freundlich.

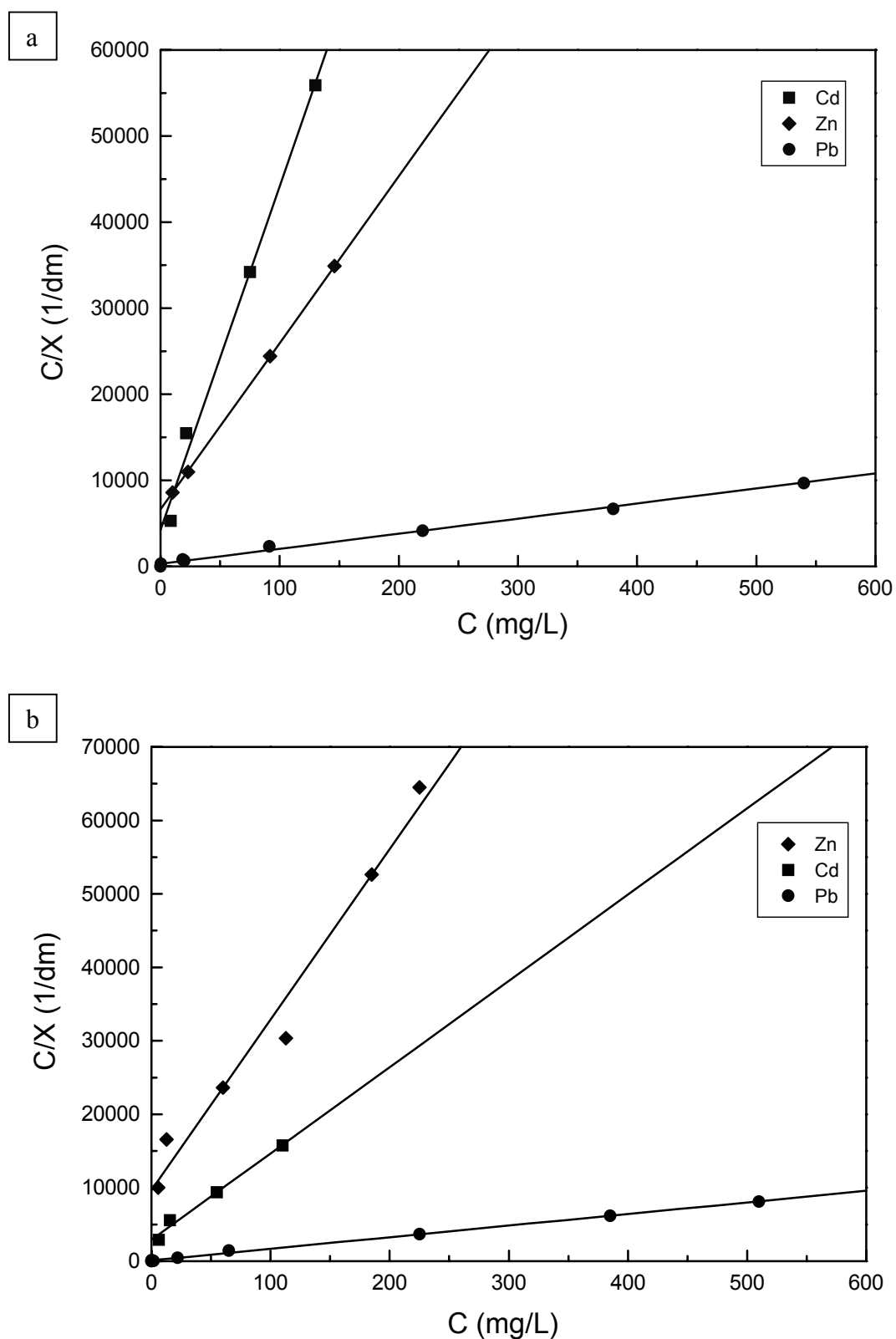


Figura 4.3. Isotermas de Langmuir. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 20 °C; (b) 40 °C.

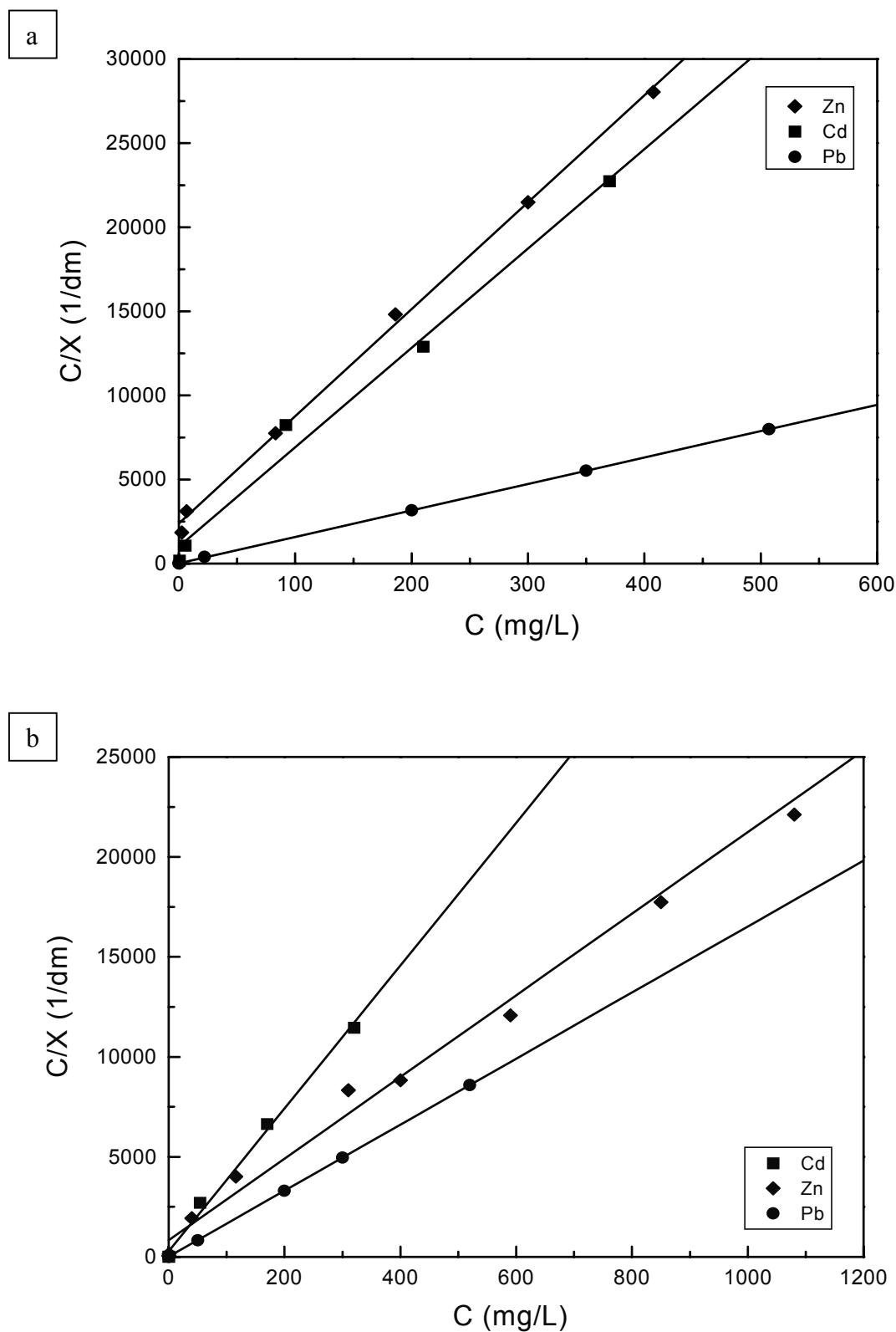


Figura 4.4. Isotermas de Langmuir. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 60 °C; (b) 80 °C.

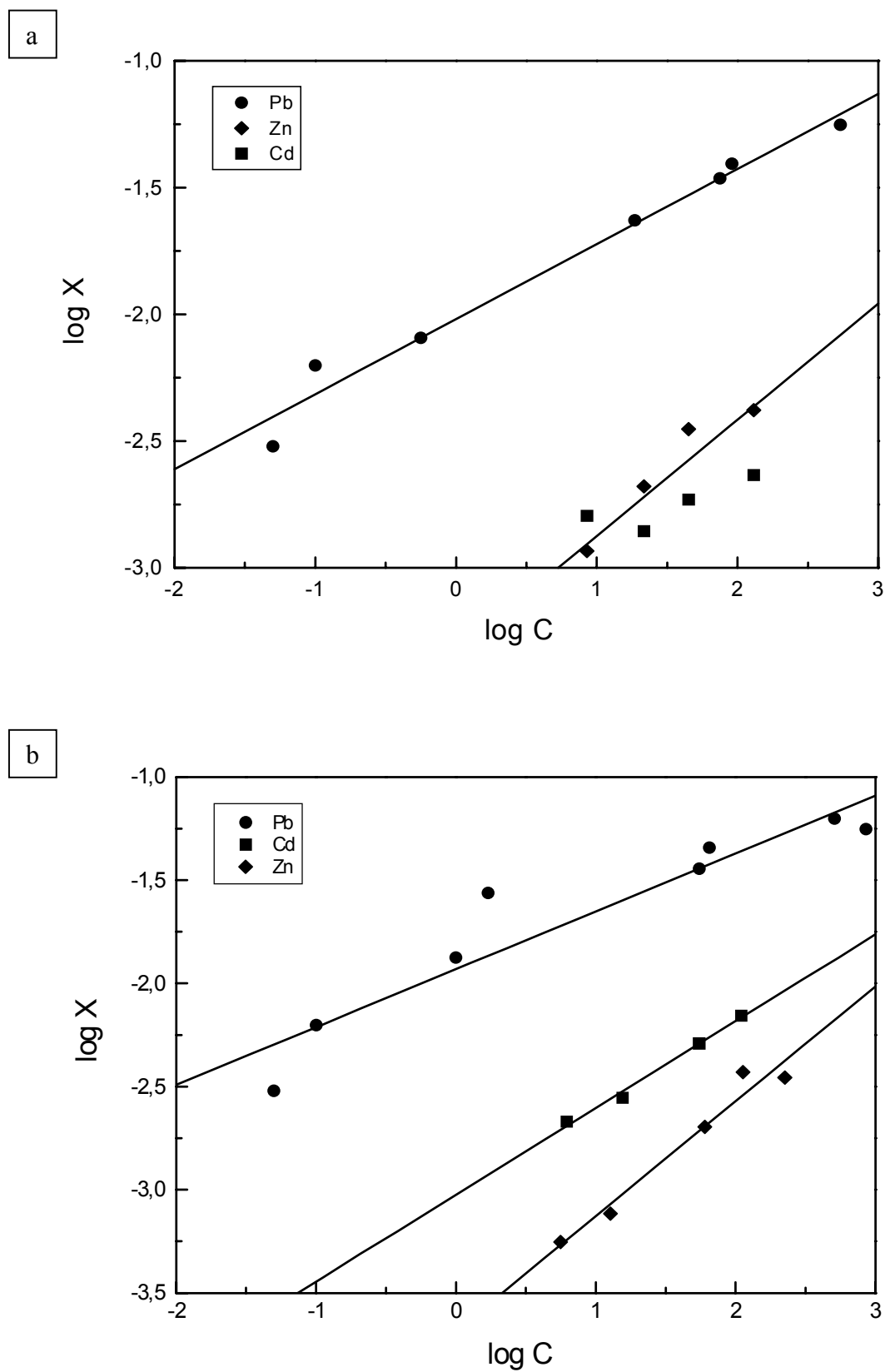


Figura 4.5. Isotermas de Freundlich. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 20 °C; (b) 40 °C.

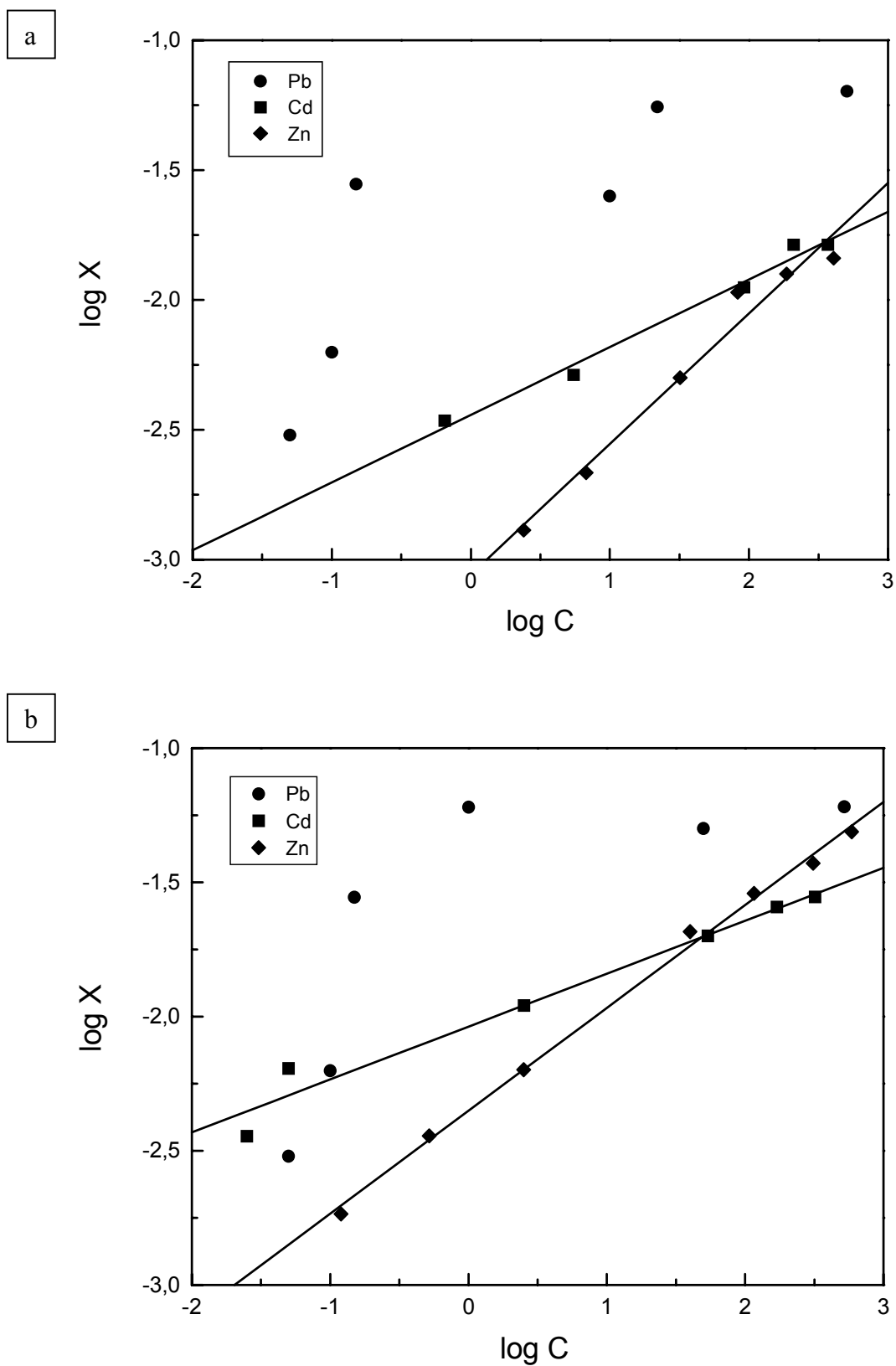


Figura 4.6. Isotermas de Freundlich. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L. (a) 60 °C; (b) 80 °C.

En general, los datos experimentales obtenidos se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir ($R^2 \geq 0,986$, $0,970$ y $0,994$, para el cadmio, cinc y plomo respectivamente) que a la de Freundlich ($R^2 \geq 0,673$, $0,961$ y $0,501$, para el cadmio, cinc y plomo). En la tabla se puede observar que los datos experimentales en el caso del cadmio $20\text{ }^\circ\text{C}$ ($R^2 = 0,673$) y los del plomo a 60 y $80\text{ }^\circ\text{C}$ ($R^2 = 0,696$ y $0,501$ respectivamente), no se ajustan a la isoterma de Freundlich. Se observa, que la capacidad de adsorción de la cascarilla, según la isoterma de Langmuir, es mayor para el plomo que para el cadmio y el cinc.

Los valores de X_m no varían prácticamente con la temperatura en el caso de Pb, pero si en los otros dos casos estudiados, aumentando en general, la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura.

La capacidad de adsorción de la cascarilla, según la isoterma de Freundlich, aumenta en general, al aumentar la temperatura. La adsorción máxima, obtenida de la isoterma de Freundlich, aumenta en general con la temperatura, para los tres cationes estudiados.

En la Figura 4.7 se muestra la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción de la cascarilla, observándose que la temperatura apenas influye en la adsorción del Pb^{2+} , pero si influye en la adsorción de los otros dos cationes.

4.1.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DEL PROCESO

Los valores de la constante aparente de equilibrio K_c , del proceso de adsorción en disolución acuosa de los diferentes metales estudiados sobre la cascarilla, se calcularon en función de la temperatura [288,290,303], a diferentes valores de la concentración inicial y manteniendo constante la concentración de cascarilla (100 g/L) y el tiempo de reacción (5 h) mediante la expresión (4.3):

$$K_c = \frac{\% \text{ adsorción}}{100 - \% \text{ adsorción}} \quad (4.3)$$

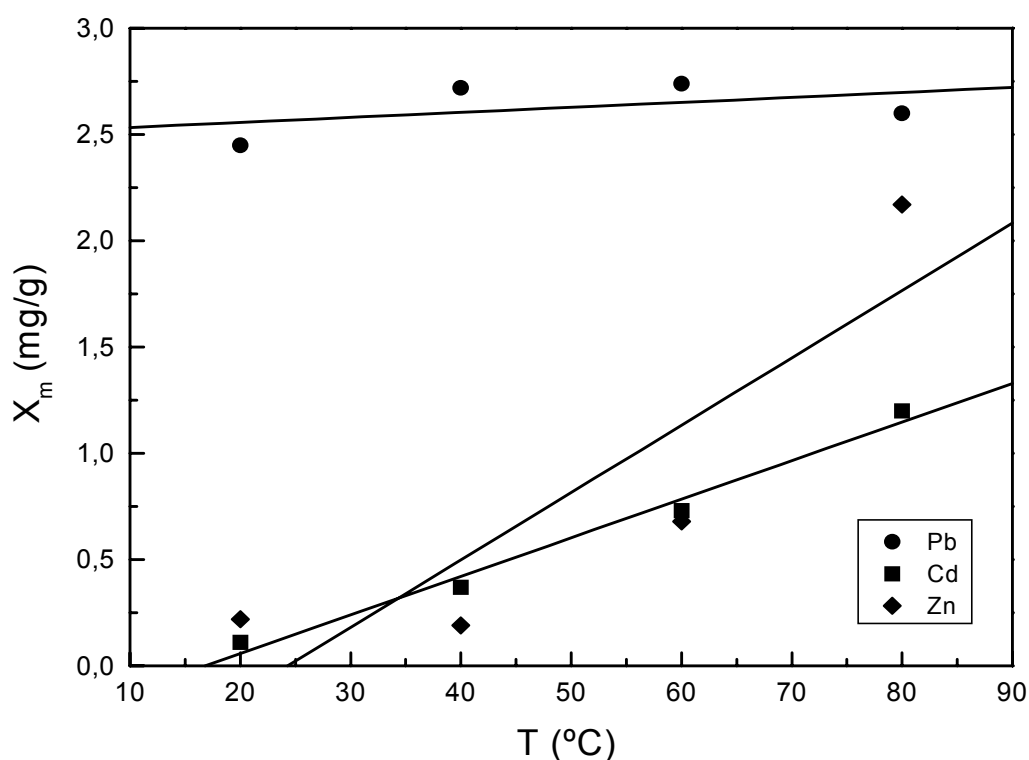


Figura 4.7. Variación de la capacidad de adsorción de la cascarilla con la temperatura para cada catión. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L.

Estos valores junto a los valores de las variables termodinámicas (ΔG° , ΔH° y ΔS°), calculadas a partir de los valores de K_c , mediante las ecuaciones (4.4) y (4.5), se pueden observar en la Tabla 4.2.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad (4.4)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.5)$$

Los valores de K_c aumentan con la temperatura en los casos del cadmio y del cinc, siendo más elevados para el proceso de adsorción del cadmio. Para el plomo los valores de K_c apenas varían con la temperatura. Los valores de ΔG° disminuyen para los cationes cinc y cadmio a medida que la temperatura aumenta. El signo negativo de ΔG° (proceso

espontáneo), se observa en estos cationes para la temperatura más elevada que es cuando el porcentaje de adsorción es mayor. El signo de ΔH° ($\Delta H^\circ = 41,3$ y $45,0$ kJ/mol para el cadmio y el cinc respectivamente) es positivo, por lo que la adsorción de estos cationes sobre la cascarilla puede considerarse como un proceso endotérmico. Este resultado está de acuerdo con la variación de X_m con la temperatura presentada en la Tabla 4.1. Los valores de ΔS° son positivos para los cationes cadmio y cinc, no presentado variaciones con la temperatura.

Tabla 4.2. Valores termodinámicos del proceso de adsorción.

Ión metálico	C_0 (mg/L)	T (°C)	$\ln K_c$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K mol)
Cd^{+2}	140	20	- 2,5	6,2	41,3	0,1
Cd^{+2}	140	40	- 1,3	3,4	41,3	0,1
Cd^{+2}	140	60	- 0,7	1,8	41,3	0,1
Cd^{+2}	140	80	0,5	- 1,4	41,3	0,1
Zn^{2+}	240	20	- 3,0	7,3	45,0	0,1
Zn^{2+}	240	40	- 2,7	6,9	45,0	0,1
Zn^{2+}	240	60	- 1,2	3,4	45,0	0,1
Zn^{2+}	240	80	0,1	- 0,2	45,0	0,1
Pb^{2+}	780	20	- 0,8	-	-	-
Pb^{2+}	780	40	- 0,6	-	-	-
Pb^{2+}	780	60	- 0,6	-	-	-
Pb^{2+}	780	80	- 0,7	-	-	-

La Figura 4.8 representa la variación del $\ln K_c$ frente a $1000/T$ para los procesos de adsorción de los cationes metálicos estudiados sobre la cascarilla de laminación.

4.2. ESTUDIO DE LA DESORCIÓN DE Cd (II), Zn (II) y Pb (II)

Los ensayos de desorción se han realizado a partir de muestras de cascarilla de laminación cargada con metales (Cd (II), Zn (II) y Pb (II)) procedentes de los procesos de adsorción anteriormente estudiados. Se han llevado a cabo ensayos con H_2O destilada y soluciones de HCl 1 M como desorbentes a diferentes tiempos de reacción. Se utilizó HCl por su capacidad de complejación con los tres metales ensayados.

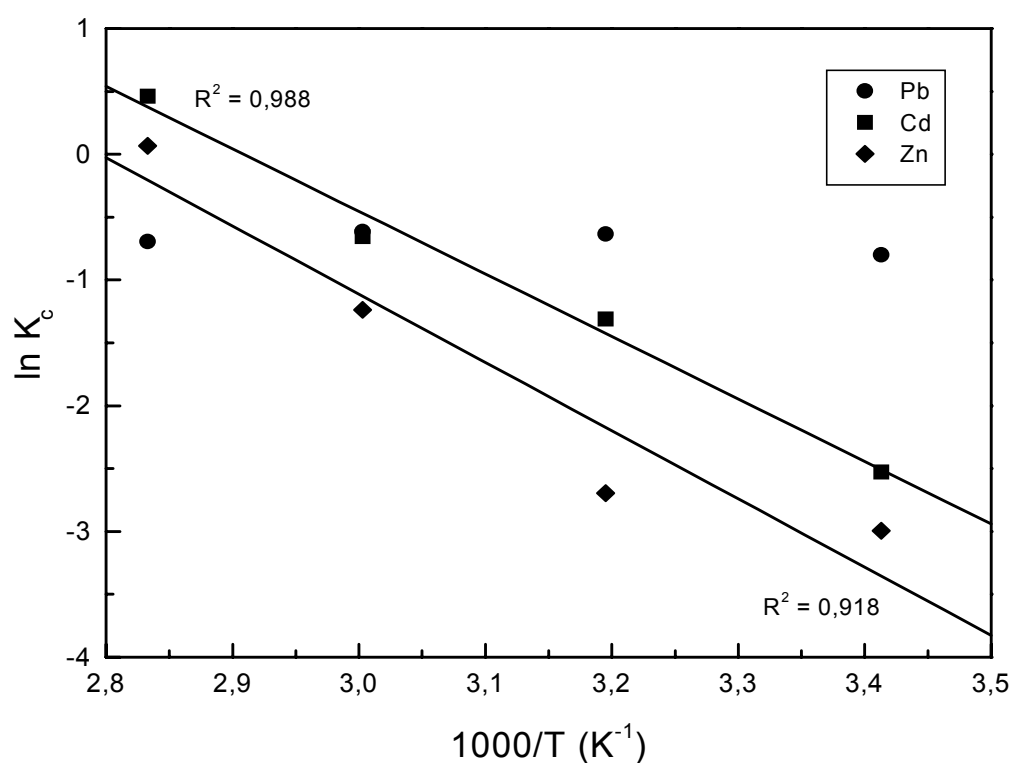


Figura 4.8. Variación de $\ln K_c$ frente a $1000/T$ para la adsorción de los cationes metálicos (Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+}) sobre cascarilla de laminación. Tiempo de equilibrio 5 h, concentración de cascarilla 100 g/L.

4.2.1. ENSAYO DE DESORCIÓN CON AGUA DESTILADA Y SOLUCIONES DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 1 M

Los ensayos se han llevado a cabo adicionando a 0,5 g de cascarilla cargada individualmente con cada uno de los metales estudiados en los procesos de adsorción anteriores (0,86 mg/g de Cd (II), 0,99 mg/g de Zn (II) y 1,00 mg/g de Pb (II)), 25 mL de agua destilada o una solución de HCl 1 M. El proceso se ha realizado manteniendo las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables a 20 y 50 °C. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 5 horas. En el caso del HCl 1 M el ensayo se realizó a 20 °C.

En la Tabla 4.3. se muestran los resultados de los ensayos de desorción realizados.

Tabla 4.3. Porcentajes de desorción de los metales *Cd (II)*, *Zn (II)* y *Pb (II)*.

Ión metálico	Tiempo (h)	Desorción de metal	Desorción de metal	Desorción de metal
		(%) H ₂ O, 20 °C	(%) H ₂ O, 50 °C	(%) HCl 1 M, 20 °C
Cd^{2+}	0,5	23,9	10,5	100
Cd^{2+}	1	25,8	11,5	100
Cd^{2+}	5	32,6	12,6	100
Zn^{2+}	0,5	1,9	1,1	83,3
Zn^{2+}	1	2,9	1,1	83,3
Zn^{2+}	5	3,9	1,1	83,3
Pb^{2+}	0,5	0	0	100
Pb^{2+}	1	0	0	100
Pb^{2+}	5	0	0	100

Se observa que la desorción de los metales estudiados es posible utilizando una solución de HCl 1 M. Los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} se desorben completamente y el Zn^{2+} en un 83,3 %. El tiempo de equilibrio para el proceso de desorción con HCl se alcanzó a los 30 minutos de reacción. La desorción de estos metales con H₂O destilada es prácticamente nula en los casos del cinc y del plomo o alcanza rendimientos muy por debajo de los alcanzados en el caso de cadmio. La temperatura influye en la desorción del cadmio con agua, disminuyendo ésta al aumentar la temperatura de 20 a 50 °C.

Las disoluciones finales del proceso de desorción realizado con HCl 1 M son soluciones contaminadas, ya que contienen hierro en solución debido al propio proceso llevado a cabo.

En la Tabla 4.4 se muestra el contenido de hierro que aparece en las disoluciones de los procesos de desorción de los cationes estudiados, a un tiempo de reacción de 5 horas. El contenido de hierro en solución es mayor en el proceso de desorción del cinc que en los procesos del cadmio y del plomo.

Las Figuras 4.9-4.11 representan el tanto por ciento de metal desorbido en la disolución acuosa frente al tiempo de reacción utilizando diferentes desorbentes.

Tabla 4.4. Porcentaje de metal y contenido de hierro en disolución a $t = 5$ h. Desorbente HCl 1 M, $T = 20$ °C.

Ión metálico	Desorción de metal (%)	Contenido de hierro (g/L)
Cd^{2+}	100	1,1
Zn^{2+}	83,3	2,5
Pb^{2+}	100	1,1

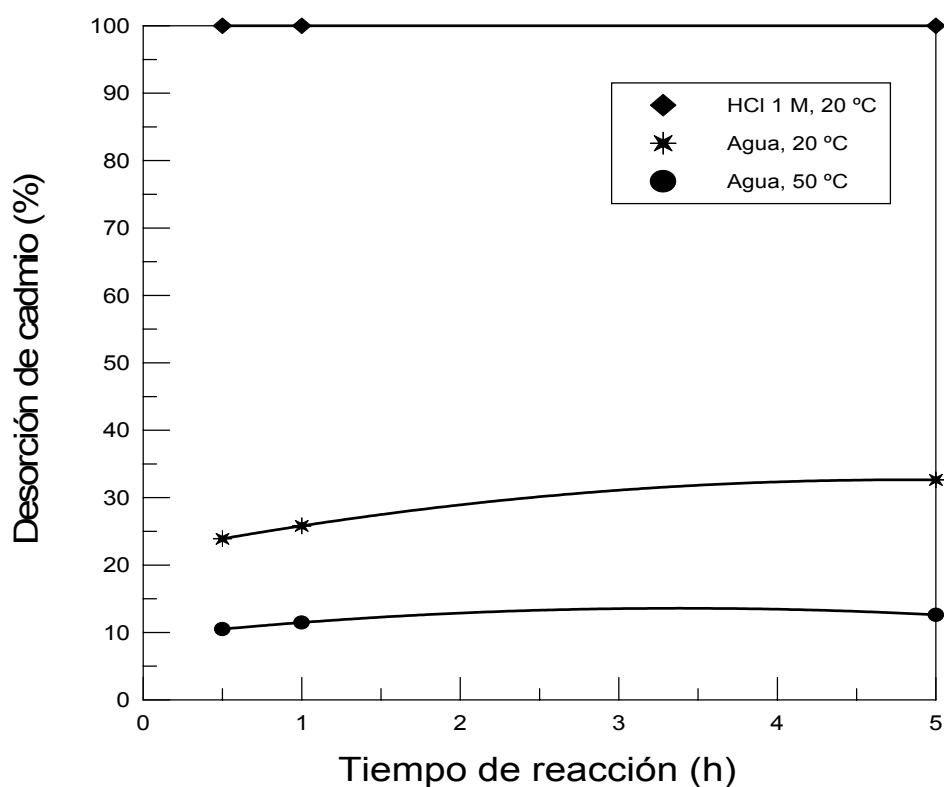


Figura 4.9. Variación del porcentaje de desorción de cadmio con el tiempo utilizando diferentes desorbentes.

4.3. ADSORCIÓN SOBRE CASCARILLA DE LAMINACIÓN DE DISOLUCIONES MULTIELEMENTALES

En los efluentes acuosos es normal encontrar disoluciones que contienen distintos metales, cuyo comportamiento puede influir en el de los otros metales respecto al proceso

de adsorción de cada uno. Se ha realizado por lo tanto, un estudio para ver si se produce en el proceso de adsorción sobre cascarilla esta influencia.

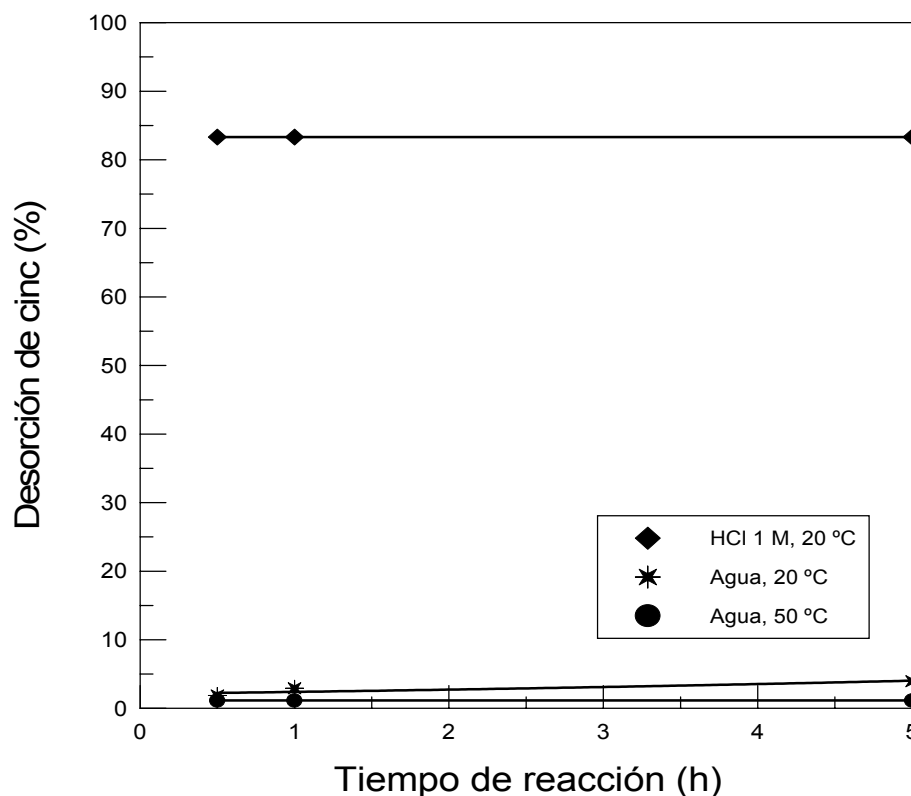


Figura 4.10. Variación del porcentaje de desorción de cinc con el tiempo utilizando diferentes desorbentes.

Para estudiar la adsorción conjunta de los distintos iones metálicos se han realizado ensayos, adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución, cuya concentración en los distintos metales (cada uno) era de 0,015 g/L y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables. La temperatura de los ensayos fue de 20 °C. El valor del pH inicial fue $\text{pH}_i = 5,0 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

En la Figura 4.12 se ha representado el tanto por ciento de adsorción de metal frente al tiempo de reacción. Como puede observarse en esta figura el orden de adsorción de los distintos iones metálicos, sobre cascarilla de laminación, sigue la secuencia:

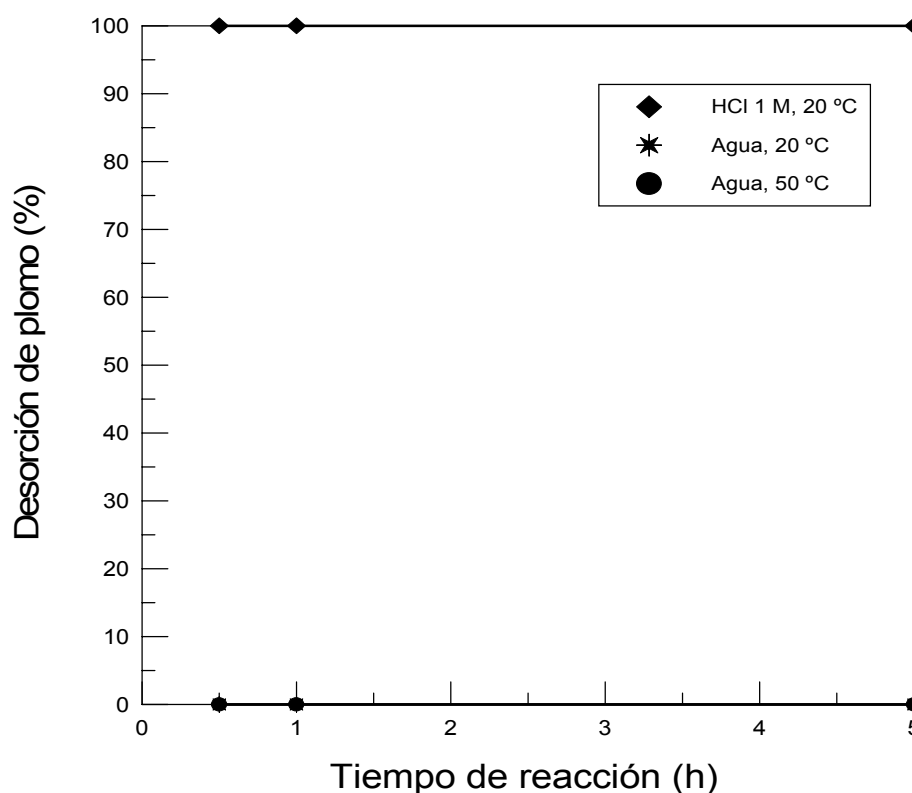
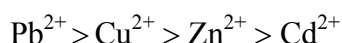


Figura 4.11. Variación del porcentaje de desorción de plomo con el tiempo utilizando diferentes desorbentes.

En la figura se observa que los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} no se adsorben sobre la cascarilla y los iones Pb^{2+} y Cu^{2+} se adsorben en un 46,4 y un 33,5 % a las 5 horas de reacción, parece que la presencia de Pb (II) y Cu (II) en disolución y la propia adsorción de estos elementos, impide la adsorción sobre cascarilla del Cd (II) y del Zn (II).

Una posible explicación a este hecho podría ser debida a que el Pb^{2+} y el Cu^{2+} que son los iones metálicos que más se adsorben sobre la cascarilla, son los iones que tienen menor radio iónico de hidratación [316], mientras que los iones Cd^{2+} y Zn^{2+} que no se adsorben sobre la cascarilla, presentan valores mayores de estos radios. Por otro lado, el comportamiento de estos iones cuando se encuentran a la vez en la misma disolución, se podría explicar de una forma más general, teniendo en cuenta la unión de varios efectos (efecto de competitividad entre iones, tamaño del radio de hidratación y

electronegatividad) [290,303], adsorbiéndose en mayor proporción sobre la cascarilla en principio los iones de menor radio hidratado, que son los iones que deberían tener mayor movilidad en el medio acuoso.

En la Tabla 4.5 se muestran los porcentajes de adsorción de los metales estudiados cuando están presentes en la disolución los cuatro cationes y cuando está presente un único catión en disolución, a las 5 horas de reacción.

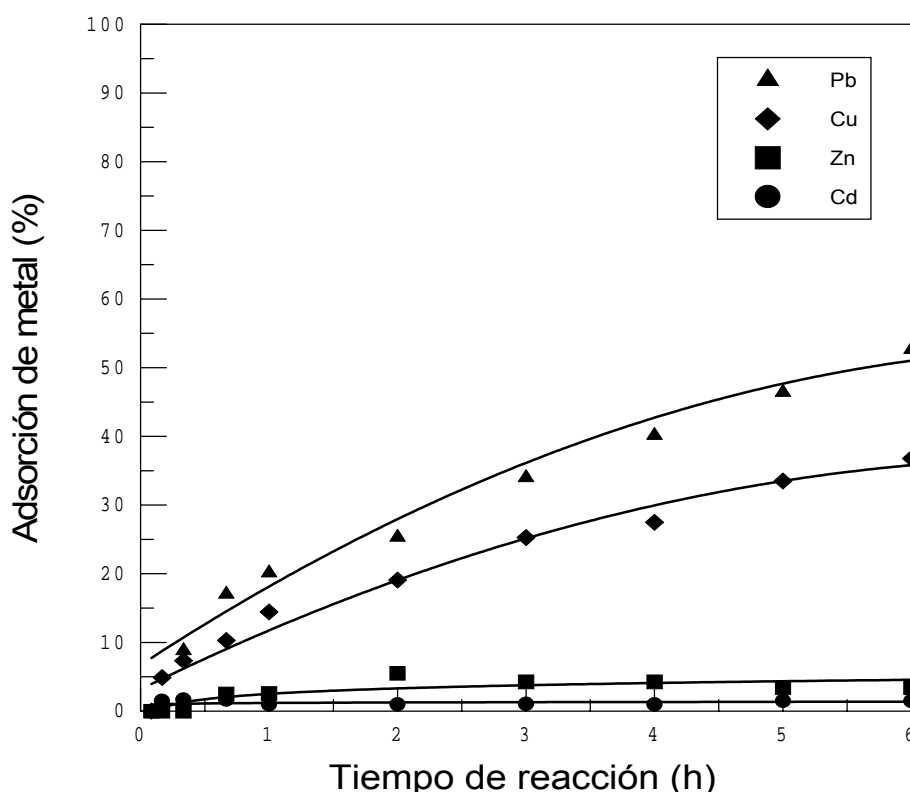


Figura 4.12. Adsorción de distintos metales sobre cascarilla de laminación con el tiempo. Concentración de cascarilla 100 g/L.

Se observa que estando los cuatro cationes en disolución el tanto por ciento de adsorción de los metales disminuye respecto a cuando la disolución es mono elemental respecto a cada catión, este hecho es más evidente en los casos del Cd (II) y del Zn (II), que prácticamente no se adsorben en este caso. Tanto en el caso de disoluciones mono o multielementales, el Pb (II) es el elemento que presenta una mayor adsorción sobre la cascarilla, seguido del Cu (II).

Tabla 4.5. Comparación del porcentaje de adsorción de metal sobre cascarilla en disoluciones multielementales y monoelementales a $t = 5$ h.

Ión metálico	Adsorción de metal (%) Disolución multielemental	Adsorción de metal (%) Disolución monoelemental
Cd^{2+}	1,5	32,7
Zn^{2+}	3,4	33,5
Cu^{2+}	33,5	56,8
Pb^{2+}	46,4	100

4.4. BALANCES DE LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN CON LA CASCARILLA

A continuación se presentan los balances obtenidos en la adsorción/desorción de los diferentes metales.

4.4.1. BALANCES DEL CADMIO

En las Tablas 4.6-4.7 se muestran los balances de la operación de adsorción-desorción del cadmio para los diferentes desorbentes utilizados. Se observa que en el proceso de adsorción/desorción con ninguno de los desorbentes utilizados se concentra el cadmio existente en la solución inicial.

4.4.2. BALANCES DEL CINCO

En las Tablas 4.8-4.9 se muestran los balances de la operación de adsorción/desorción del cinc para los diferentes desorbentes utilizados. Se observa que en el proceso de adsorción/desorción con los desorbentes utilizados tampoco se concentra el cinc existente en la solución inicial.

4.4.3. BALANCES DEL PLOMO

En la Tabla 4.10 se muestran los balances de la operación de adsorción/desorción del plomo utilizando HCl 1 M como desorbente. En este proceso de adsorción/desorción con el desorbente utilizado no se concentra el plomo existente en la solución inicial.

En las Tablas 4.6-4.10 la terminología empleada se refiere a:

C_o es la concentración inicial del catión en la disolución.

V_i es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla en el proceso de adsorción.

$Masa\ casc_i$ es la masa de cascarilla puesta en contacto con la disolución del catión en el proceso de adsorción.

C es la concentración del catión en la disolución de equilibrio.

Adsorción Cd (Zn o Pb) indica el porcentaje de ión metálico adsorbido por la cascarilla de la disolución inicial.

C_{casc} es la cantidad de ión metálico absorbido por unidad de masa de cascarilla.

Desorbente indica la disolución empleada para desorber el metal contenido en la cascarilla cargada.

V_f es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla cargada en el proceso de desorción.

$Masa\ casc_f$ es la masa de cascarilla puesta en contacto con la disolución de elución en el proceso de desorción.

C_d es la concentración de metal en disolución a cada tiempo (t_d) en el proceso de desorción.

Fe indica la concentración de hierro en disolución a cada tiempo (t_d) en el proceso de desorción.

Desorción Cd (Zn o Pb) indica el porcentaje de metal eluido de la cascarilla a cada tiempo t_d .

t_d es el tiempo de desorción.

La cascarilla de laminación utilizada en el estudio realizado en esta Memoria de Tesis Doctoral sirve, al igual que ocurría en el caso del Cu (II), para técnicamente eliminar los metales Cd (II), Zn (II) y Pb (II) presentes en un efluente, en mayor o menor proporción, pero no sirve para concentrar dichos metales, en las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 4.6. Balances de la operación de adsorción/desorción del cadmio.

C_o	V_i	Masa	C	Adsorción_{t = 5 h}	C_{case}	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	case_i (g)	(g/L)	Cd (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	case_f (g)	(g/L)	(g/L)	Cd (%)	(h)
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,004	-	23,9	0,5
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,004	-	25,8	1
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,006	-	32,6	5
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	HCl 1 M	25	0,5	0,017	1,1	100	0,5
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	HCl 1 M	25	0,5	0,017	1,1	100	1
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	HCl 1 M	25	0,5	0,017	1,1	100	5

Tabla 4.7. Balances de la operación de adsorción/desorción del cadmio.

C_o	V_i	Masa	C	Adsorción_{t = 5 h}	C_{case}	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	case_i (g)	(g/L)	Cd (%)	(mg/g)	T = 50 °C	(mL)	case_f (g)	(g/L)	Cd (%)	(h)
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,002	10,5	0,5
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,002	11,5	1
0,14	100	10	0,054	61,4	0,86	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,002	12,6	5

Tabla 4.10. *Balances de la operación de adsorción/desorción del plomo.*

C₀	V_i	Masa	C	Eliminación_{t = 5 h}	C_{case}	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	case_i (g)	(g/L)	Pb (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	case_f (g)	(g/L)	(g/L)	Pb (%)	(h)
0,12	100	10	0,019	84,5	1,00	HCl 1 M	25	0,5	0,021	1,1	100	0,5
0,12	100	10	0,019	84,5	1,00	HCl 1 M	25	0,5	0,021	1,1	100	1
0,12	100	10	0,019	84,5	1,00	HCl 1 M	25	0,5	0,021	1,1	100	5

Tabla 4.8. Balances de la operación de adsorción/desorción del cinc.

C_o	V_i	Masa	C	Adsorción_{t = 5 h}	C_{casc} *	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Fe	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	casc_i (g)	(g/L)	Zn (%)	(mg/g)	T = 20 °C	(mL)	casc_f (g)	(g/L)	(g/L)	Zn (%)	(h)
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0004	-	1,9	0,5
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0006	-	2,9	1
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0008	-	3,9	5
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	HCl 1 M	25	0,5	0,017	2,5	83,3	0,5
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	HCl 1 M	25	0,5	0,017	2,5	83,3	1
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	HCl 1 M	25	0,5	0,017	2,5	83,3	5

Tabla 4.9. Balances de la operación de adsorción/desorción del cinc.

C_o	V_i	Masa	C	Adsorción_{t = 5 h}	C_{casc} *	Desorbente	V_f	Masa	C_d	Desorción	t_d
(g/L)	(mL)	casc_i (g)	(g/L)	Zn (%)	(mg/g)	T = 50 °C	(mL)	casc_f (g)	(g/L)	Zn (%)	(h)
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0002	1,1	0,5
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0002	1,1	1
0,13	100	10	0,040	69,0	0,99	H ₂ O _{dest}	25	0,5	0,0002	1,1	5

* Considerando que en la muestra de cascarilla utilizada (fracción < 0,5 mm) existe un 0,01 % de Zn.

**V. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE
ELIMINACIÓN DE Cu (II), Cd (II), Zn (II) y
Pb (II) MEDIANTE CASCARILLA**

V. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ELIMINACIÓN DE Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Pb (II) MEDIANTE CASCARILLA

Muchos de los procesos de eliminación de metales de efluentes acuosos utilizando sistemas sólido-líquido responden a cinéticas de primer orden [83,317] y la eliminación mediante cascarilla de laminación de los metales estudiados en esta Memoria, podría ser evaluada por la siguiente expresión [318]:

$$\ln (C_t/C_0) = - k (A/V) t \quad (5.1)$$

donde C_t es la concentración de metal a un tiempo t , C_0 es la concentración inicial de metal en la disolución (a $t = 0$), k es una constante de velocidad, A es el área superficial de la cascarilla, V es el volumen de la disolución puesta en contacto con la cascarilla y t es el tiempo de reacción.

5.1. DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD DE LA ELIMINACIÓN DE COBRE MEDIANTE CASCARILLA

5.1.1. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CON LA TEMPERATURA

Para estimar la constante de velocidad, se han realizado una serie de ensayos adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, de concentración 0,05 g/L de Cu (II) y NaNO_3 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables, a distintas temperaturas. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 horas. La temperatura varió desde 20 hasta 80 °C. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

La Figura 5.1 representa el porcentaje de ión metálico eliminado mediante la cascarilla en función del tiempo de reacción, a diferentes temperaturas. Se observa que la eliminación de cobre mediante la cascarilla aumenta con la temperatura.

En la Tabla 5.1 se muestra que al aumentar la temperatura aumenta la cantidad de ión metálico retenido (o eliminado) por gramo de cascarilla y disminuye la concentración de cobre en la disolución de equilibrio, alcanzándose valores por debajo del límite aceptable de vertido (valores límites según la Ley de Aguas: 10,0 - 0,2 mg/L) [39] a partir de 60 °C, en las condiciones experimentales ensayadas.

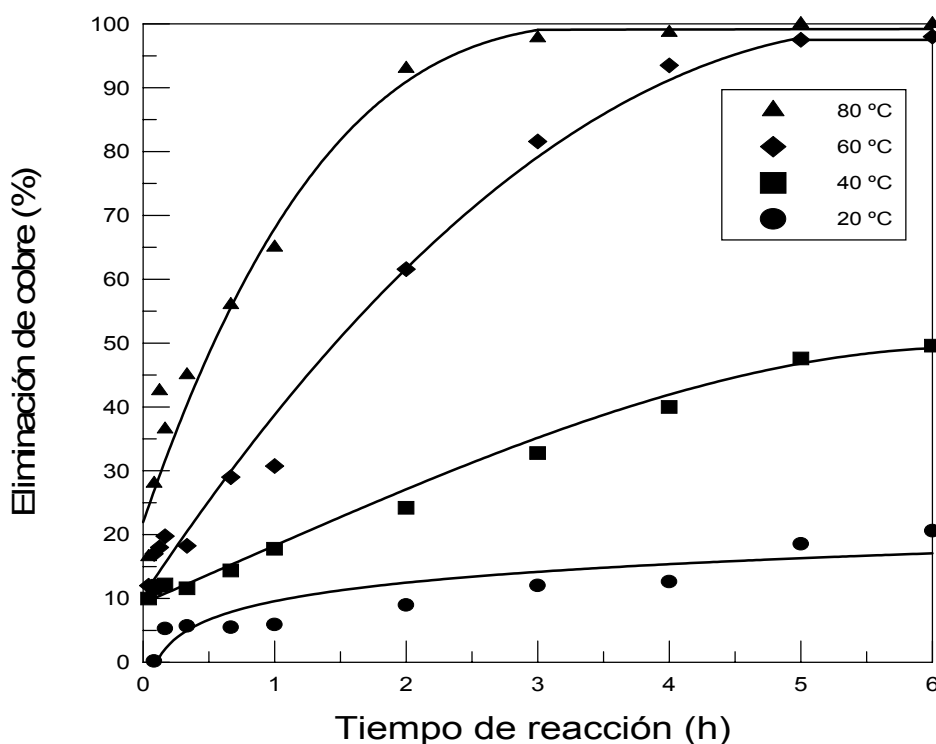


Figura 5.1. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo a varias temperaturas. $C_0 = 0,05$ g/L de Cu (II), concentración de cascarilla 100 g/L.

La Figura 5.2 representa gráficamente el $\ln (C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción para los experimentos mencionados anteriormente.

Tabla 5.1. Contenido de cobre en la cascarilla y en la disolución tratada a $t = 5$ h, para diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu] _(ret.) (mg/g)	[Cu (II)] _(equil.) (mg/L)
20	0,09	39,9
40	0,24	26,2
60	0,49	1,2
80	0,50	0,1

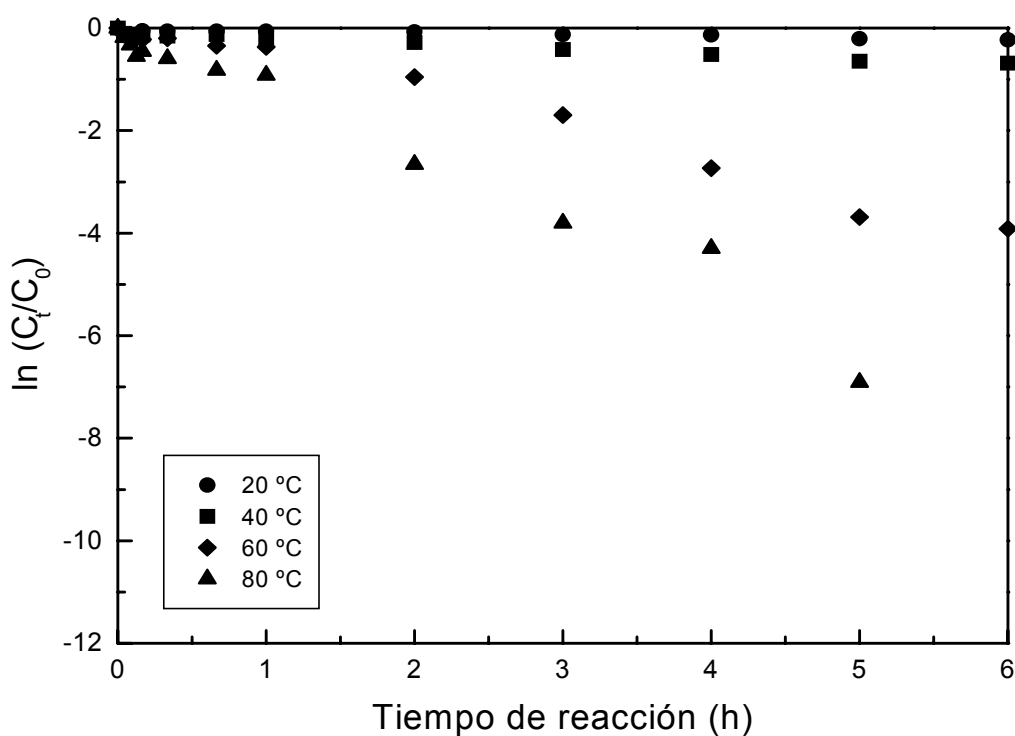


Figura 5.2. Variación del $\ln(C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias temperaturas. $C_0 = 0,05$ g/L de Cu (II), concentración de cascarilla 100 g/L.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1 se muestran en la Tabla 5.2. Se puede observar que al aumentar la temperatura aumenta el valor de la constante.

Tabla 5.2. Constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

T (°C)	k (cm/s)	R ²
20	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,971
40	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,975
60	$4,2 \cdot 10^{-7}$	0,971
80	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,973

5.1.2. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CON LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE Cu (II)

Para estimar la constante de velocidad, se han llevado a cabo una serie de ensayos adicionando a 10 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, de concentración 0,025, 0,05 y 0,1 g/L de Cu (II) y NaNO₃ 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables, a distintas temperaturas. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 horas. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 20 °C. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

En las Figuras 5.3 y 5.4 se observa el porcentaje de cobre eliminado mediante la cascarilla en función del tiempo de reacción, para diferentes concentraciones iniciales de cobre a 20 y 60 °C.

En la Figura 5.3 se puede observar que el tanto por ciento de eliminación de cobre es mayor para la solución más diluida, no apreciándose una clara diferencia en el porcentaje de metal eliminado para concentraciones de cobre por encima de 0,05 g/L.

En la Figura 5.4 se observa que el porcentaje de eliminación de cobre es mayor para las soluciones más diluidas, no habiendo una diferencia apreciable a partir de un tiempo de reacción de 5 horas.

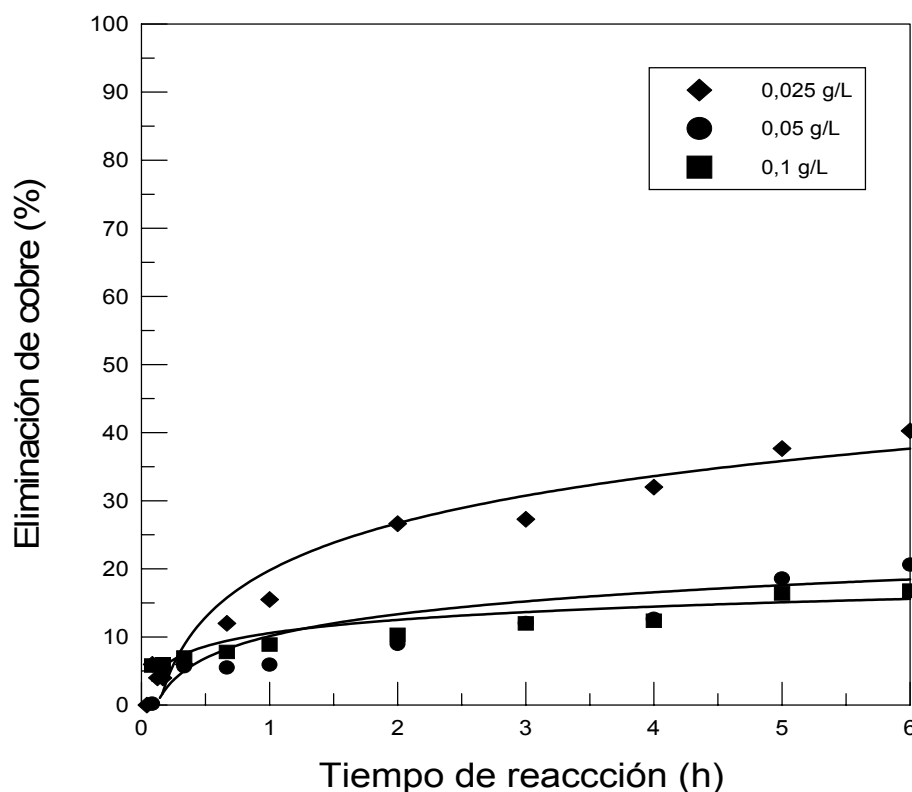


Figura 5.3. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo a varias concentraciones iniciales de cobre. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentración de cascarilla 100 g/L.

Comparando las dos figuras se aprecia una clara diferencia en el tanto por ciento de eliminación de cobre a 20 y 60 $^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la temperatura aumenta el porcentaje de eliminación del metal para una misma concentración inicial de cobre.

En la Tabla 5.3 se puede observar que al aumentar la concentración inicial de cobre, a una temperatura fija, aumenta la cantidad de ión metálico retenido por la cascarilla y aumenta la concentración de cobre en la disolución tratada, no alcanzándose a 20 $^{\circ}\text{C}$ límites de vertido aceptables (valores límites según la Ley de Aguas: 10,0 - 0,2 mg/L) [39] en ninguno de los tres casos estudiados. En cambio si se alcanzan valores por debajo del límite aceptable a 60 $^{\circ}\text{C}$ en los tres casos ensayados.

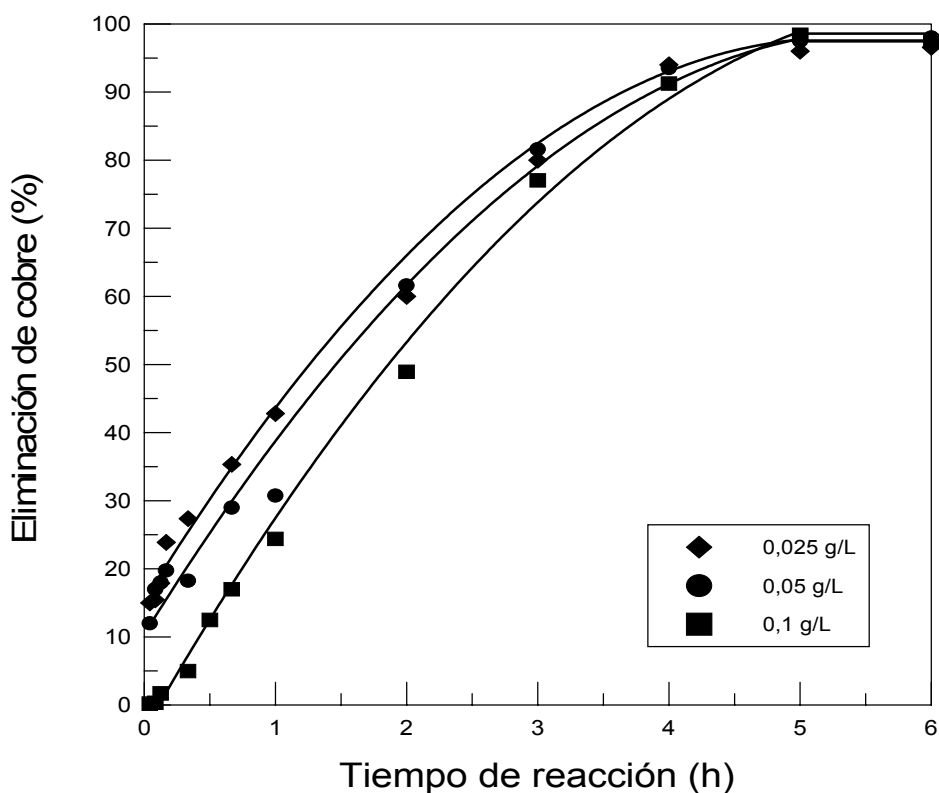


Figura 5.4. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo a varias concentraciones iniciales de cobre. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentración de cascarilla 100 g/L.

Tabla 5.3. Contenido de cobre en la cascarilla y en la disolución tratada a $t = 5\text{ h}$, para diferentes concentraciones iniciales de Cu (II).

C_0 (g/L)	T ($^{\circ}\text{C}$)	$[\text{Cu}]_{(\text{ret.})}$ (mg/g)	$[\text{Cu (II)}]_{(\text{equil.})}$ (mg/L)
0,025	20	0,07	12,0
0,05	20	0,09	39,9
0,1	20	0,16	85,0
0,025	60	0,24	1,0
0,05	60	0,49	1,2
0,1	60	0,82	1,3

Las Figuras 5.5 y 5.6 representan gráficamente el $\ln (C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción para la eliminación de cobre, a varias concentraciones iniciales de Cu (II) a 20 y 60 $^{\circ}\text{C}$.

En la Tabla 5.4 se muestran las constantes de velocidad correspondientes, obtenidas de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1. Se observa que, a 20 °C al aumentar la concentración inicial de cobre tiende a disminuir el valor de la constante k, llegando a igualarse su valor para concentraciones superiores a 0,05 g/L. A 60 °C la constante de velocidad presenta igual valor para las tres concentraciones de cobre.

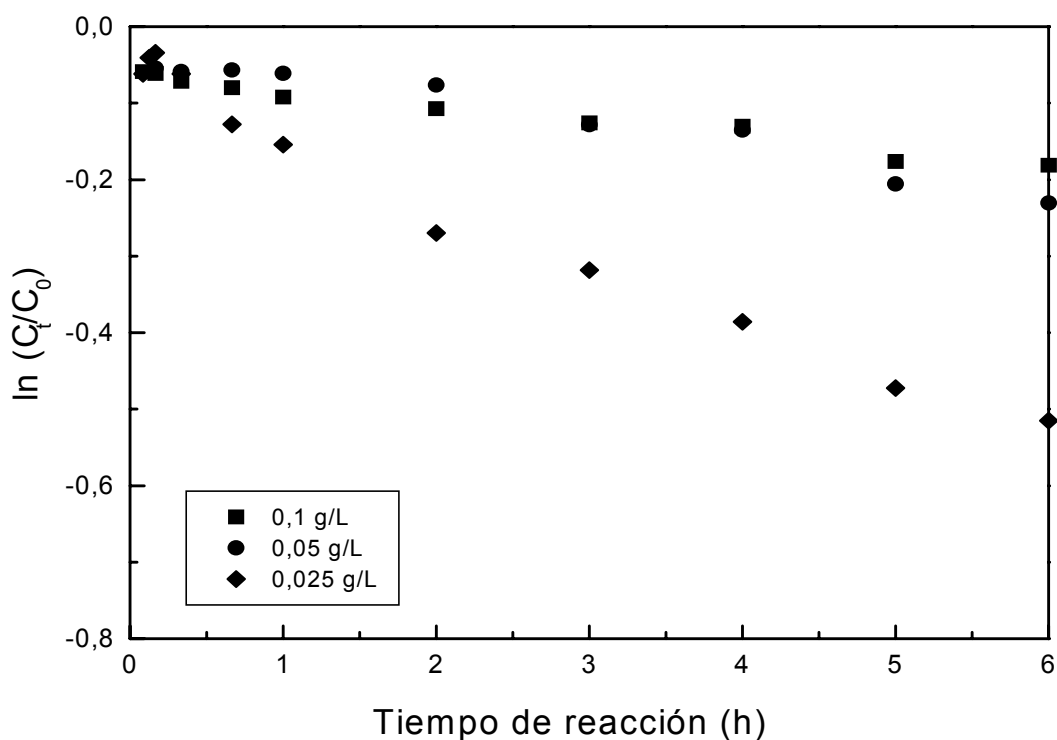


Figura 5.5. Variación del $\ln (C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias concentraciones iniciales de cobre. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentración de cascarilla 100 g/L.

Tabla 5.4. Constantes de velocidad a varias concentraciones iniciales de Cu (II).

C_0 (g/L)	T ($^{\circ}\text{C}$)	k (cm/s)	R^2
0,025	20	$5,3 \cdot 10^{-8}$	0,962
0,05	20	$1,6 \cdot 10^{-8}$ *	0,971 *
0,1	20	$1,6 \cdot 10^{-8}$ *	0,971 *
0,025	60	$4,2 \cdot 10^{-7}$ **	0,971 **
0,05	60	$4,2 \cdot 10^{-7}$ **	0,971 **
0,1	60	$4,2 \cdot 10^{-7}$ **	0,971 **

* Valor promedio obtenido de los resultados experimentales de la Figura 5.5.

** Valor promedio obtenido de los resultados experimentales de la Figura 5.6.

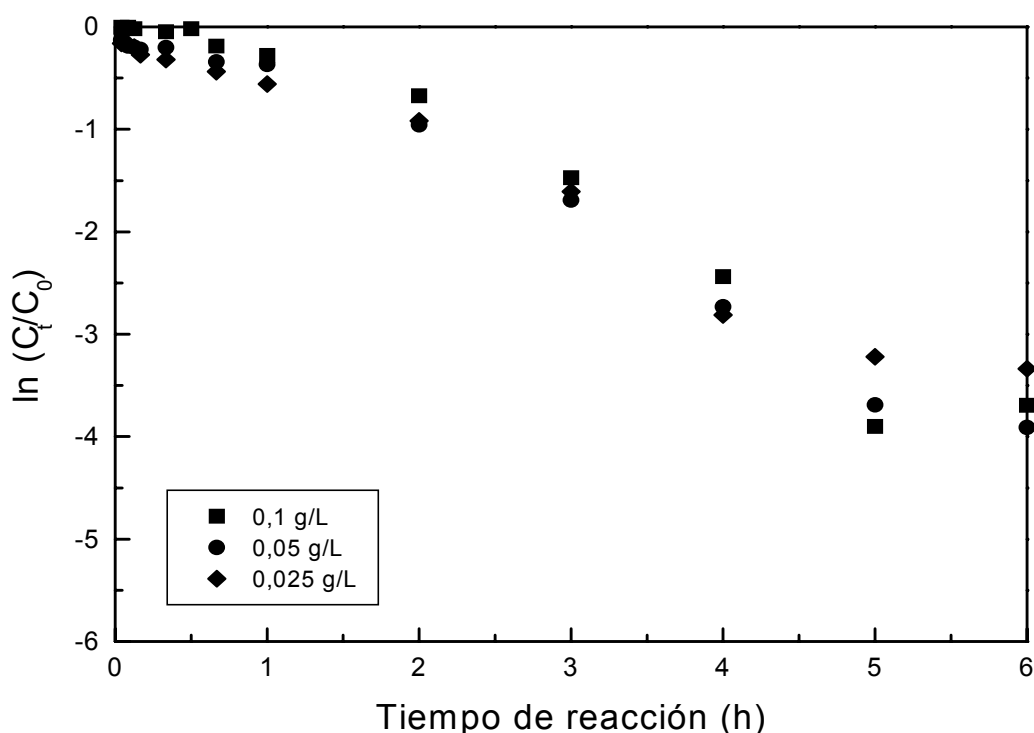


Figura 5.6. Variación del $\ln (C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias concentraciones iniciales de cobre. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, concentración de cascarilla 100 g/L .

5.1.3. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CON LA RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO

Para estimar la constante de velocidad en este caso, se han realizado una serie de ensayos adicionando a 10, 20 y 40 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, de concentración $0,015\text{ g/L}$ de Cu (II) y NaNO_3 $0,01\text{ M}$ para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 horas. La temperatura se mantuvo a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 4,5 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

La Figura 5.7 representa el porcentaje de cobre eliminado mediante la cascarilla en función del tiempo de reacción, para diferentes relaciones sólido/líquido. Se observa que la eliminación de cobre no presenta un aumento evidente al aumentar la relación S/L.

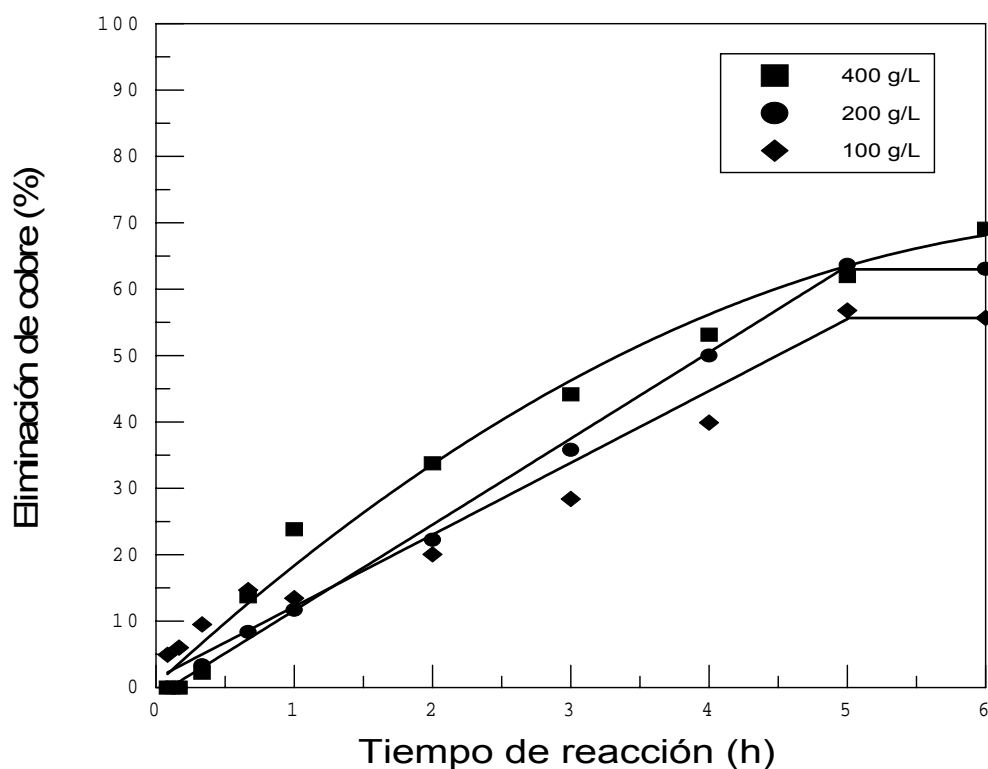


Figura 5.7. Variación del porcentaje de eliminación de cobre mediante cascarilla de laminación con el tiempo para varias relaciones sólido/líquido. $C_0 = 0,015$ g/L de Cu (II), $T = 20$ °C.

En la Tabla 5.5 se muestra que al aumentar la relación sólido/líquido disminuye la cantidad de ión metálico retenido por gramo de cascarilla y se mantiene prácticamente igual la concentración de cobre en la disolución de equilibrio, alcanzándose valores por debajo del límite aceptable de vertido (valores límites según la Ley de Aguas: 10,0 - 0,2 mg/L) [39] en las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 5.5. Contenido de cobre en la cascarilla y en la disolución tratada a $t = 5$ h, para diferentes relaciones sólido/líquido.

Relación S/L (g/L)	[Cu] _(ret.) (mg/g)	[Cu (II)] _(equil.) (mg/L)
100	0,06	6,1
200	0,03	6,9
400	0,02	6,7

La Figura 5.8 representa gráficamente el $\ln (C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción, para la eliminación de cobre para las diferentes relaciones sólido/líquido estudiadas.

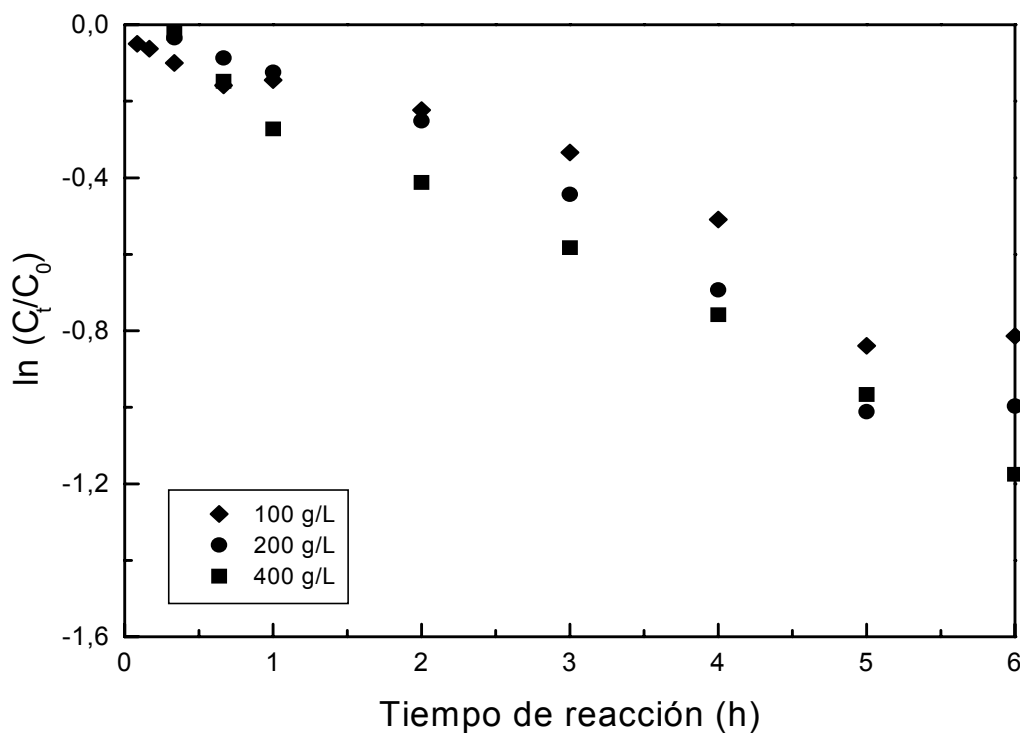


Figura 5.8. Variación del $\ln (C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias temperaturas. $C_0=0,015$ g/L de Cu (II), $T = 20$ °C.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1 se muestran en la Tabla 5.7. Se puede observar que al aumentar la relación sólido/líquido disminuye el valor de la constante.

Tabla 5.7. Constantes de velocidad para diferentes relaciones sólido/líquido del proceso de eliminación de cobre.

Relación S/L (g/L)	k (cm/s)	R ²
100	$8,8 \cdot 10^{-8}$	0,954
200	$6,1 \cdot 10^{-8}$	0,972
400	$3,1 \cdot 10^{-8}$	0,993

5.2. DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LA ADSORCIÓN (ELIMINACIÓN) DE CADMIO, CINC Y PLOMO POR LA CASCARILLA

5.2.1. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD CON LA RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO

Para estimar la constante de velocidad, se han llevado una serie de ensayos adicionando a 10, 20 y 40 g de cascarilla, 100 mL de solución del metal, de concentración 0,015 g/L de Cd (II), Zn (II) y Pb (II) respectivamente y NaNO₃ 0,01 M para ajustar la fuerza iónica de la disolución. Se han mantenido las suspensiones en continua agitación durante tiempos variables. Los tiempos de reacción variaron desde 0 hasta 6 horas. La temperatura de los ensayos se mantuvo a 20 °C. El valor del pH inicial de las soluciones fue $\text{pH}_i = 5,0 \pm 0,1$, siendo el pH final prácticamente igual al inicial.

Las Figuras 5.9-5.11 representan el porcentaje de metal adsorbido por la cascarilla en función del tiempo de reacción, para diferentes relaciones sólido/líquido.

En las Figuras 5.9 y 5.10 se puede observar que el tanto por ciento de adsorción de cadmio y cinc respectivamente aumenta ligeramente al aumentar la relación sólido/líquido de 100 a 200 g/L, no apreciándose un aumento en el porcentaje de metal adsorbido al aumentar la relación sólido/líquido a 400 g/L.

En la Figura 5.11 se observa que el porcentaje de adsorción de plomo es mayor para la relación sólido/líquido de 200 g/L, no habiendo una diferencia apreciable para las relaciones de 100 y 400 g/L. En el caso de las tres relaciones sólido/líquido estudiadas no hay diferencia en el porcentaje de adsorción de metal a partir de un tiempo de reacción de 5 horas.

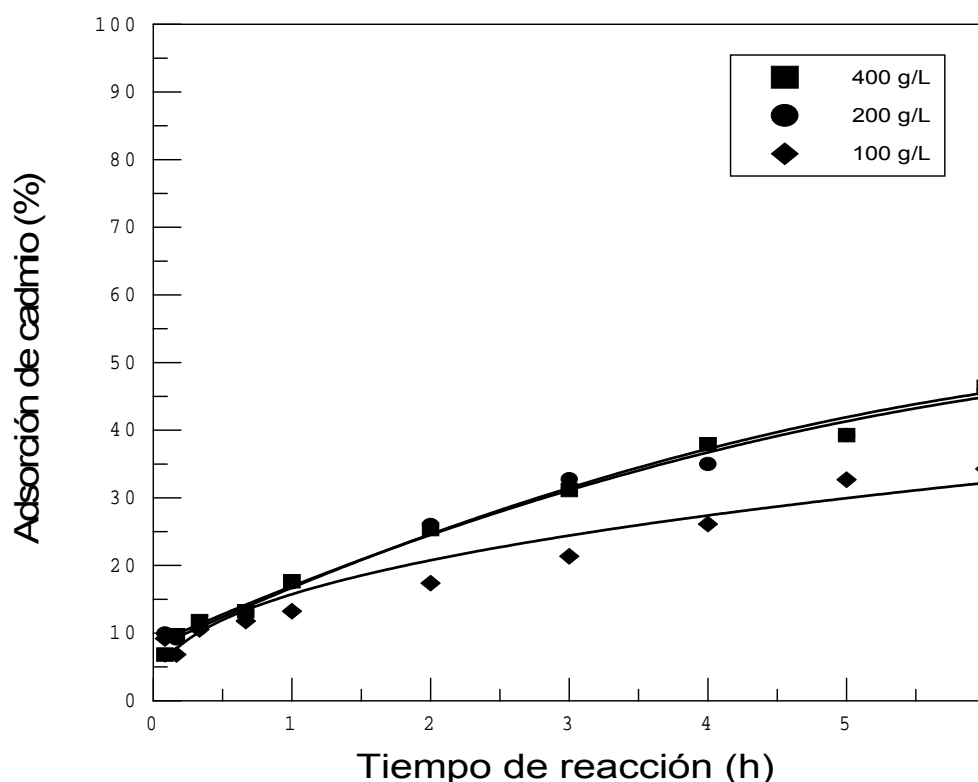


Figura 5.9. Variación del porcentaje de adsorción de cadmio sobre cascarilla de laminación con el tiempo para varias relaciones sólido/líquido. $C_0 = 0,015$ g/L de Cd (II), $T = 20$ °C.

En la Tabla 5.8 se muestra el contenido de cada ión metálico en la cascarilla y en la disolución final del proceso de adsorción, para las diferentes relaciones sólido/líquido ensayadas. Se puede observar que en los tres casos al aumentar la relación sólido/líquido disminuye la cantidad de ión metálico adsorbido por gramo de cascarilla. La concentración de metal en la disolución de equilibrio disminuye en general al aumentar la relación sólido/líquido en el caso del cadmio y del cinc y es nula para las tres relaciones en el caso del plomo, alcanzándose valores por debajo del límite aceptable de vertido (valores límites según la Ley de Aguas: Cd - 0,5 - 0,1 mg/L, Zn - 20,0 - 3,0 mg/L y Pb - 0,5 - 0,2 mg/L) [39] en los casos del cinc y del plomo, pero no en el caso del cadmio, en las condiciones experimentales ensayadas.

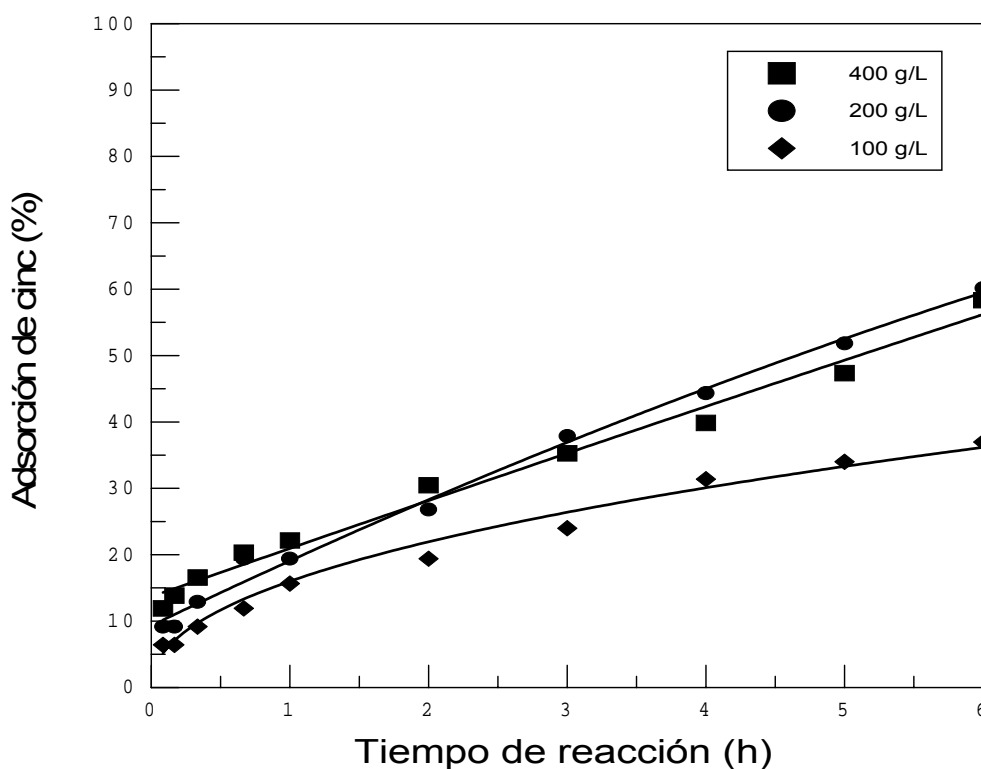


Figura 5.10. Variación del porcentaje de adsorción de cinc sobre cascarilla de laminación con el tiempo para varias relaciones sólido/líquido. $C_0 = 0,015$ g/L de Zn (II), $T = 20$ °C.

Tabla 5.8. Contenido de metal en la cascarilla y en la disolución tratada a $t = 5$ h, para diferentes relaciones sólido/líquido.

Ión metálico	Relación S/L (g/L)	[M (II)] _(ads.) (mg/g) *	[M (II)] _(equil.) (mg/L) *
Cd ²⁺	100	0,05	11,0
Cd ²⁺	200	0,03	10,0
Cd ²⁺	400	0,02	9,4
Zn ²⁺	100	0,04	8,7
Zn ²⁺	200	0,03	6,3
Zn ²⁺	400	0,02	6,9
Pb ²⁺	100	0,14	0
Pb ²⁺	200	0,07	0
Pb ²⁺	400	0,03	0

* M = metal.

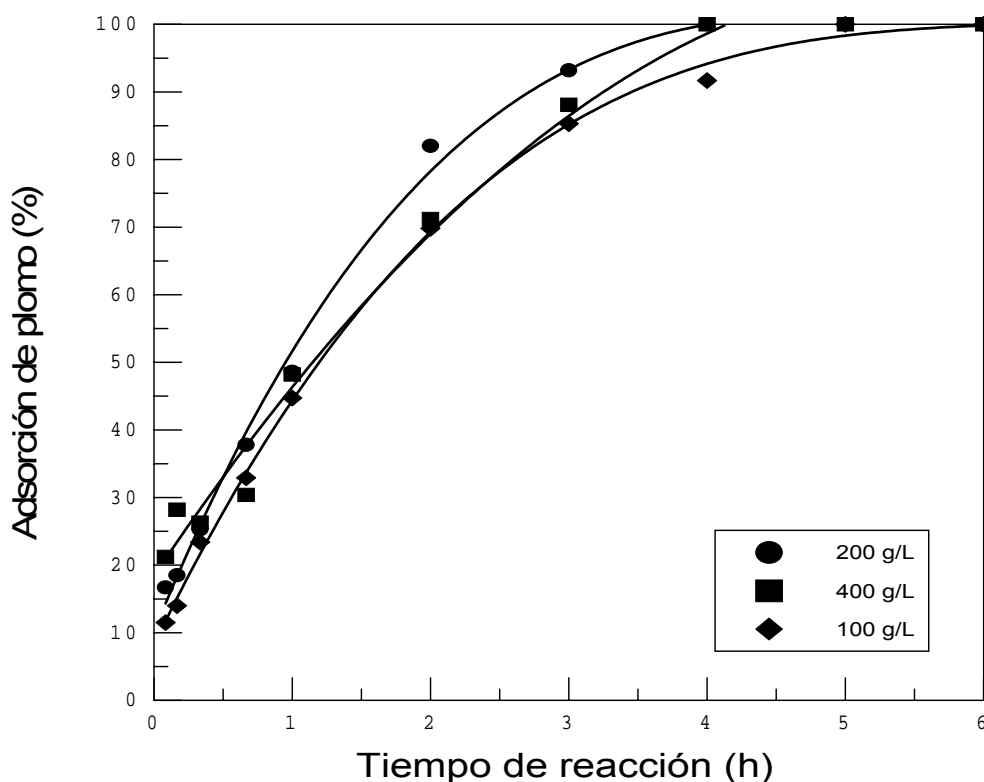


Figura 5.11. Variación del porcentaje de adsorción de plomo sobre cascarilla de laminación con el tiempo para varias relaciones sólido/líquido. $C_0 = 0,015$ g/L de Pb (II), $T = 20$ °C.

La Figura 5.12 representa gráficamente el $\ln (C_t/C_0)$ frente al tiempo de reacción para los ensayos mencionados anteriormente, realizados con una concentración de cascarilla de 400 g/L.

Los valores de las constantes de velocidad, obtenidos de las pendientes de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1 se muestran en la Tabla 5.9. Se observa que al aumentar la relación sólido/líquido disminuye el valor de la constante para los tres iones metálicos estudiados.

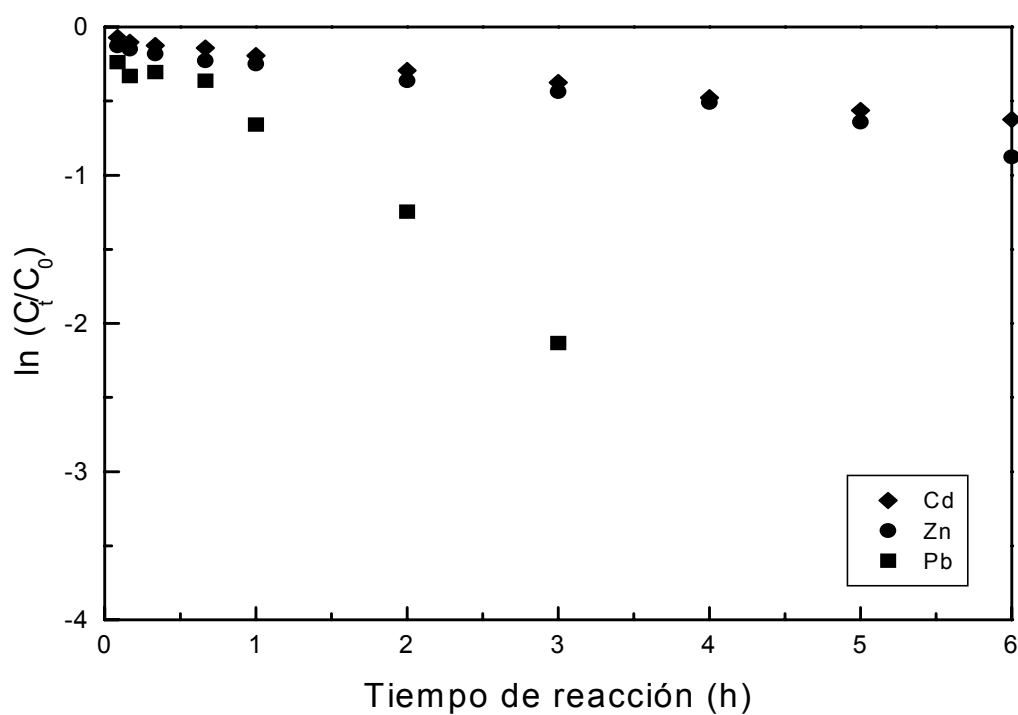


Figura 5.12. Variación del $\ln(C_t/C_0)$ con el tiempo de reacción a varias temperaturas. $C_0 = 0,015$ g/L, concentración de cascarilla 400 g/L.

Tabla 5.9. Constantes de velocidad para diferentes relaciones sólido/líquido de los procesos de eliminación de los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} .

Ión metálico	Relación S/L (g/L)	k (cm/s)	R ²
Cd^{2+}	100	$4,0 \cdot 10^{-8}$	0,961
Cd^{2+}	200	$3,0 \cdot 10^{-8}$ *	0,978 *
Cd^{2+}	400	$1,5 \cdot 10^{-8}$ *	0,978 *
Zn^{2+}	100	$4,6 \cdot 10^{-8}$	0,969
Zn^{2+}	200	$4,1 \cdot 10^{-8}$ **	0,977 **
Zn^{2+}	400	$2,0 \cdot 10^{-8}$ **	0,977 **
Pb^{2+}	100	$4,0 \cdot 10^{-7}$ ***	0,993 ***
Pb^{2+}	200	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,987
Pb^{2+}	400	$9,9 \cdot 10^{-8}$ ***	0,993 ***

* Valor promedio obtenido de los resultados experimentales de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1, para el caso del cadmio.

** Valor promedio obtenido de los resultados experimentales de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1, para el caso del cinc.

*** Valor promedio obtenido de los resultados experimentales de las rectas correspondientes a la ecuación 5.1, para el caso del plomo.

VI. ESTABILIDAD DE LA CASCARILLA DE LAMINACIÓN CARGADA CON METALES

VI. ESTABILIDAD DE LA CASCARILLA DE LAMINACIÓN CARGADA CON METALES

Se ha estudiado la estabilidad de diferentes muestras de cascarilla cargada individualmente con metales (Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Pb (II)) procedentes de los procesos de eliminación anteriormente estudiados, realizando comparativamente dos tipos de ensayo, suponiendo la cascarilla cargada almacenada en un vertedero.

A continuación se exponen los dos tipos de ensayo llevados a cabo.

6.1. ANÁLISIS DE LIXIVIACIÓN

En el almacenamiento o vertido incontrolado de residuos en vertederos se produce la disolución parcial de algunos de los metales que están presentes en los residuos, incorporándose a las aguas freáticas y produciéndose de esta forma un grave problema de contaminación ambiental.

El análisis de lixiviación estándar [314] tiene por objeto la extracción de las sustancias solubles contenidas en un residuo sólido (o pastoso). Los lixiviados obtenidos en los ensayos realizados nos han permitido conocer, analíticamente, la concentración de los metales contenidos en las muestras de cascarilla cargada que han pasado a las soluciones acuosas.

Los análisis de lixiviación se han llevado a cabo adicionando a 12,5 g de cascarilla cargada individualmente con cada uno de los metales estudiados en los procesos de eliminación anteriores (5,43 mg/g de Cu, 44,90 mg/g de Cu *, 0,04 mg/g de Cd (II), 0,14 mg/g de Zn (II) y 0,07 mg/g de Pb (II)), 200 mL de agua destilada.

* Ver Tabla 6.1.

El proceso se realizó manteniendo las suspensiones en continua agitación y se ajustó el pH a un valor de $5,00 \pm 0,01$ con ácido acético 0,5 M, controlando este valor cada hora, durante un período de 6 horas. Se mantuvieron las muestras en agitación mecánica durante 24 horas.

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados de los metales contenidos en los lixiviados de las muestras de cascarilla cargada con metales.

Tabla 6.1. Resultados de los análisis de lixiviación.

Metal	Concentración de metal en el lixiviado (mg/L)	Porcentaje de metal lixiviado (%)	Contenido de hierro en el lixiviado (g/L)
Cu	55,4	20,4	0,7
Cu *	664,0	24,7	0,4
Cd	1,8	87,5	0,1
Zn	1,7	24,0	1,5
Pb	0,3	9,7	0,2

Se observa que el metal que más se lixivia es el cadmio, alcanzándose una concentración de metal en el lixiviado por encima del límite tóxico establecido por la reglamentación de la Agencia Americana del Medio Ambiente (EPA) (nivel tóxico: 1,0 mg/L) [313], en las condiciones experimentales ensayadas. El metal que menos se lixivia es el plomo, alcanzándose una concentración de plomo en el lixiviado menor que el límite marcado por la EPA (nivel tóxico: 5,0 mg/L). Para el plomo, el límite marcado por la legislación española sobre Residuos Peligrosos [315], es el mismo que el límite de la EPA, pero para el cadmio el límite de la legislación española es 5,0 mg/L. Por lo que los lixiviados obtenidos en los ensayos realizados, en las condiciones experimentales ensayadas, tienen una concentración de cadmio y plomo por debajo de los límites marcados por la reglamentación española. Por tanto la cascarilla cargada con cadmio o plomo no puede considerarse un residuo peligroso por su carga de metales, según esta legislación. El cinc y el cobre presentan un porcentaje de metal lixiviado muy parecido. El cinc no está sujeto a límites específicos en las regulaciones de la Agencia Americana del Medio Ambiente. El valor de la concentración de cinc en el lixiviado obtenido del análisis de lixiviación de la cascarilla cargada con este metal, está por debajo del valor límite señalado en la legislación española (nivel tóxico: 300,0 mg/L) [315]. El contenido de cobre

en los lixiviados de las muestras ensayadas es mayor que el de los otros metales, pero este elemento no está sujeto a límites específicos en la legislación [313,314].

Se muestra también que en los lixiviados aparece hierro en disolución, como consecuencia de la posible disolución de los óxidos de hierro de la cascarilla que tiene lugar durante el proceso de lixiviación con ácido acético, pero este metal tampoco está sujeto a límites específicos en la legislación [313,314].

6.2. ENSAYOS DE ESTABILIDAD A DIFERENTES VALORES DE pH

Los ensayos se han realizado adicionando a 0,5 g de cascarilla cargada individualmente con cada uno de los metales estudiados en los procesos de eliminación ensayados en esta Memoria (5,92 mg/g de Cu , 44,90 mg/g de Cu *, 0,86 mg/g de Cd (II), 0,99 mg/g de Zn (II) y 1,00 mg/g de Pb (II)), 120 mL de agua destilada ($pH_i = 5,00 \pm 0,01$) durante un tiempo de reacción de 135 días a temperatura ambiente. Se fueron tomando diferentes muestras a lo largo del período de los ensayos. Paralelamente se llevaron a cabo los mismos ensayos con agua destilada a $pH_i = 3,00 \pm 0,01$. Para llevar el agua destilada a $pH_i = 3,0$ se utilizó H_2SO_4 al 50 % v/v.

Las Figuras 6.1 y 6.2 representan el porcentaje de cada metal no desorbido de la cascarilla a lo largo del período de tiempo del ensayo, para los ensayos realizados con agua destilada a $pH_i = 5,0$. En la Figura 6.1 se observa que el cobre de la muestra de cascarilla cargada con 44,90 mg/g de cobre, no se desorbe de la cascarilla durante el tiempo del ensayo de estabilidad, por lo que el cobre es estable si se almacena la cascarilla cargada con este metal en un vertedero. El cobre de la cascarilla cargada con menos cantidad de este metal se desorbe progresivamente durante todo el tiempo del ensayo, alcanzando un 12,8 % de desorción en agua destilada a los 135 días de reacción. Por tanto se puede considerar que la cascarilla que contiene más cobre metálico es más estable en medio acuoso a pH neutro.

* Ver Tablas 6.2-6.4.

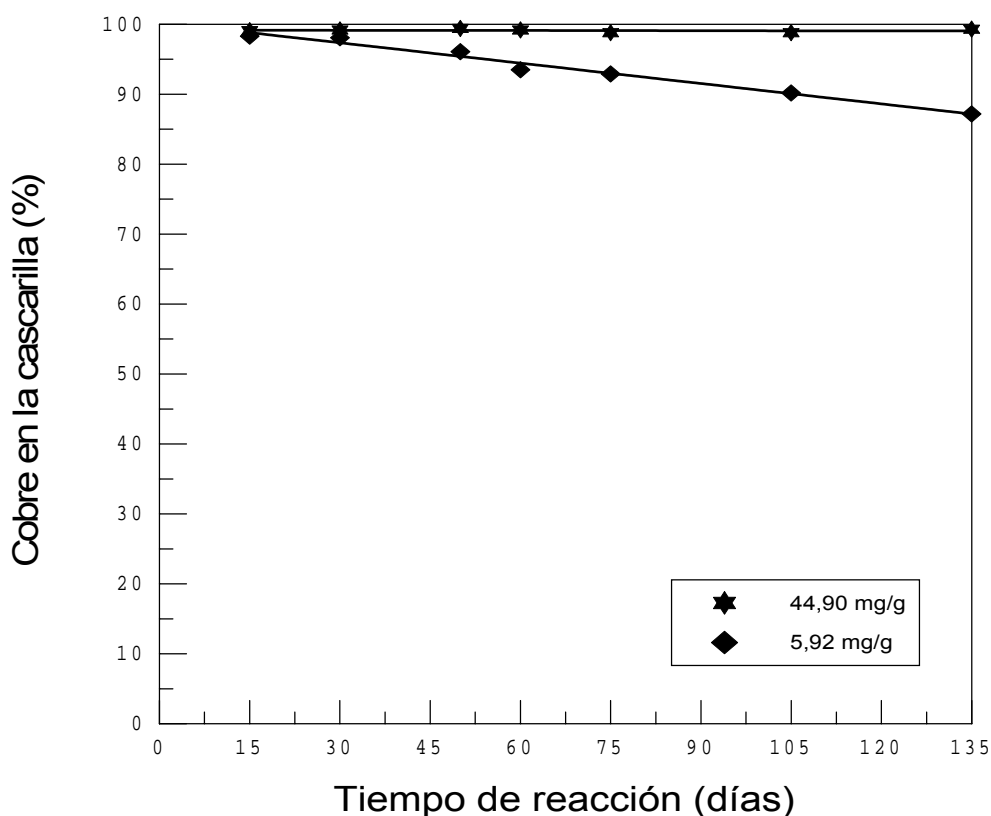


Figura 6.1. Variación del porcentaje de cobre en la cascarilla con el tiempo de reacción. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 5,0$.

En la Figura 6.2 se puede observar que el plomo no se desorbe de la cascarilla durante todo el tiempo del ensayo, por lo que el plomo es estable si se almacena cascarilla cargada con este metal en un vertedero. El cinc y el cadmio, éste último metal en mayor proporción, se desorben en los 15 primeros días de estar en contacto la cascarilla cargada con el agua destilada y luego se mantienen más o menos estables en la cascarilla hasta el final del período, dónde aparentemente disminuye algo el porcentaje de metal contenido en la cascarilla. La variación del porcentaje de desorción de estos dos elementos a lo largo del tiempo es muy pequeña.

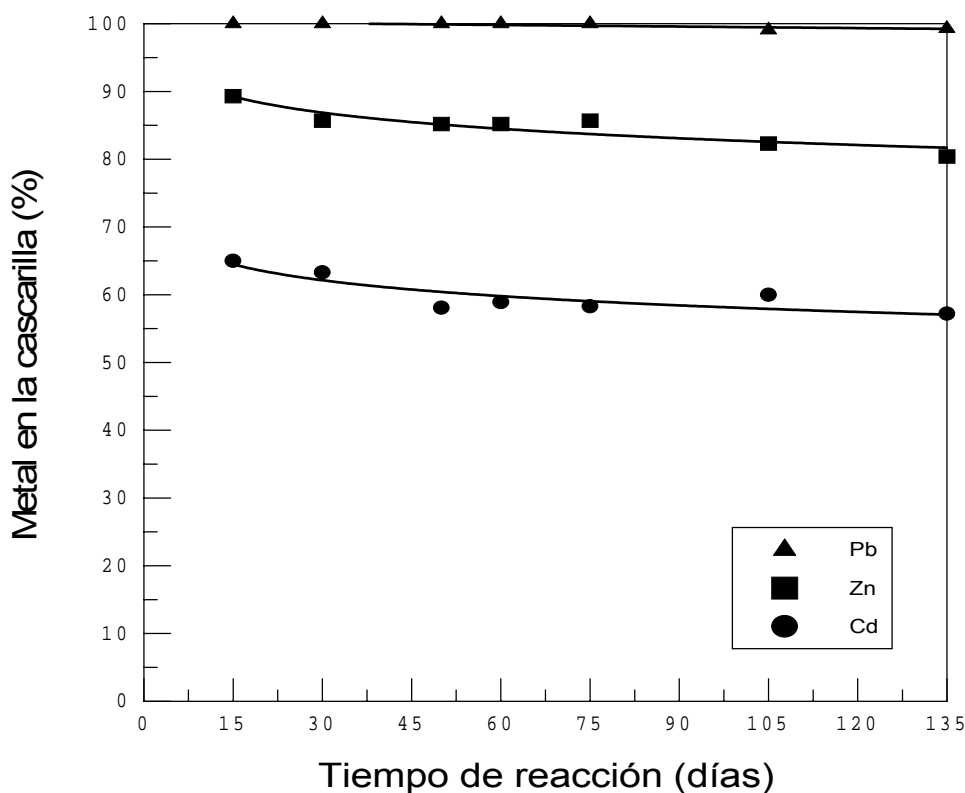


Figura 6.2. Variación del porcentaje de plomo, cinc y cadmio en la cascarilla con el tiempo de reacción. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 5,0$.

En la Tabla 6.2 se muestra, para los ensayos realizados con agua destilada a $pH_i = 5,0$, el contenido de los diferentes metales en disolución a los 135 días de reacción.

Tabla 6.2. Contenido de metal en disolución a $t = 135$ días. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 5,0$.

Metal	[M (II)] (mg/L) **
Cu	3,2
Cu *	1,4
Cd	1,5
Zn	0,8
Pb	0

** M = metal.

Se observa que no aparece plomo en la disolución, alcanzándose por lo tanto un resultado que está por debajo del límite aceptable de vertido según la Ley de Aguas (valores límites: 0,5 - 0,2 mg/L) [39], en las condiciones experimentales ensayadas. El cinc y el cobre también presentan valores por debajo de su límite de vertido (valores límites: Zn - 20,0 - 3,0 mg/L y Cu - 10,0 - 0,2 mg/L). El cadmio alcanza un valor en disolución por encima de su límite aceptable de vertido (valores límites: 0,5 - 0,1 mg/L), en las condiciones experimentales ensayadas.

Las Figuras 6.3 y 6.4 representan el porcentaje de cada metal no desorbido de la cascarilla a lo largo del tiempo del ensayo, para los experimentos realizados a $\text{pH}_i = 3,0$.

En la Figura 6.3 se observa que el cobre de la muestra cargada con 44,90 mg/g de cobre, no se desorbe de la cascarilla durante el tiempo del ensayo de estabilidad. Por lo que el cobre, igual que en el ensayo anterior, es estable si se almacena la cascarilla cargada con este metal en un vertedero. El cobre de la cascarilla cargada con menos cantidad de este metal se desorbe durante todo el tiempo del ensayo, alcanzando un 55,7 % de desorción, a los 135 días de contacto cascarilla-solución acuosa a $\text{pH}_i = 3,0$. Por lo que se puede considerar que la cascarilla que contiene más cantidad de cobre metálico es más estable también en medio acuoso a $\text{pH}_i = 3,0$.

Comparando las Figuras 6.1 y 6.3 se aprecia una clara diferencia en el tanto por ciento de cobre contenido en la cascarilla, en la muestra cargada con 5,92 mg/g del metal, a $\text{pH}_i = 3,0$ aumenta claramente la desorción del metal.

En la Figura 6.4 se observa que el plomo se desorbe de la cascarilla cargada a partir de los 45 días de reacción, hasta alcanzar un 13,5 % de desorción. El cinc y el cadmio, éste último en mayor proporción, se desorben en los 15 primeros días de reacción y luego se mantienen más o menos estables en la cascarilla hasta el final de los 135 días de reacción, dónde aparentemente disminuye el porcentaje de metal contenido en la cascarilla. La variación del porcentaje de desorción de estos dos elementos a lo largo del tiempo es mínima sobre todo en el caso del cadmio.

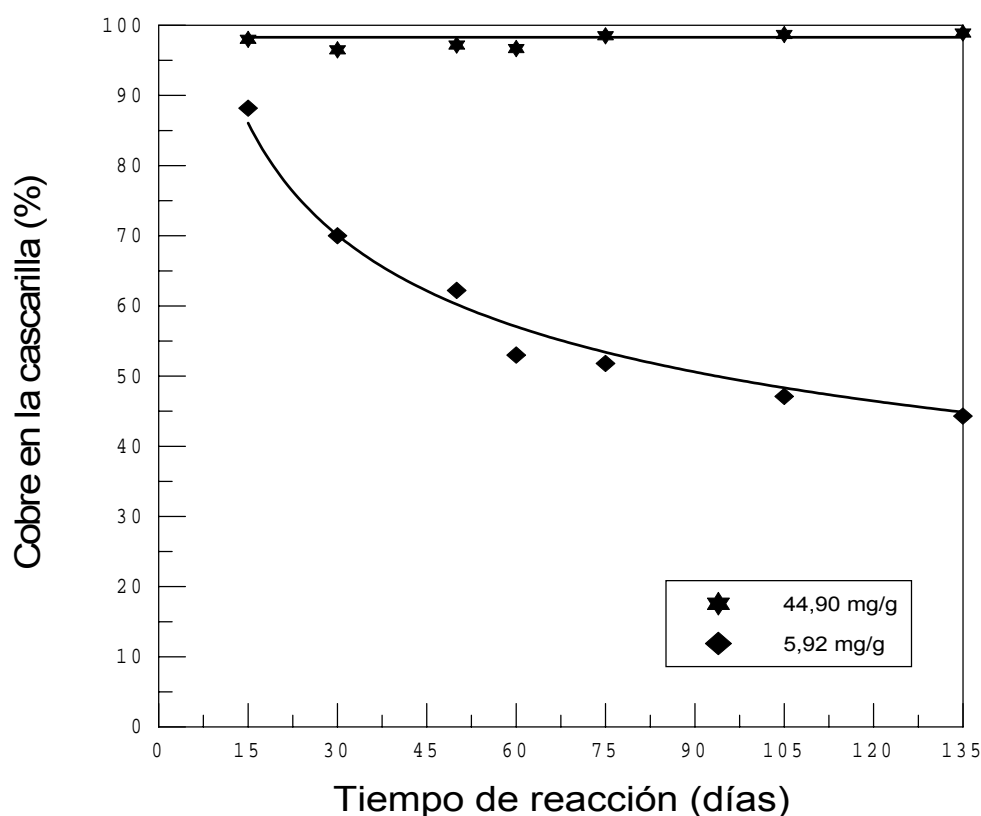


Figura 6.3. Variación del porcentaje de cobre en la cascarilla con el tiempo de reacción. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 3,0$.

Comparando las Figuras 6.2 y 6.4 se aprecia principalmente una clara disminución en el tanto por ciento de cadmio contenido en la cascarilla a $pH_i = 3,0$, respecto al porcentaje de este metal contenido a $pH_i = 5,0$. Se observa que a $pH_i = 5,0$, el cadmio contenido en el material adsorbente, a los 135 días de reacción, es de un 57,2 % y a pH ácido es de un 23,1 %.

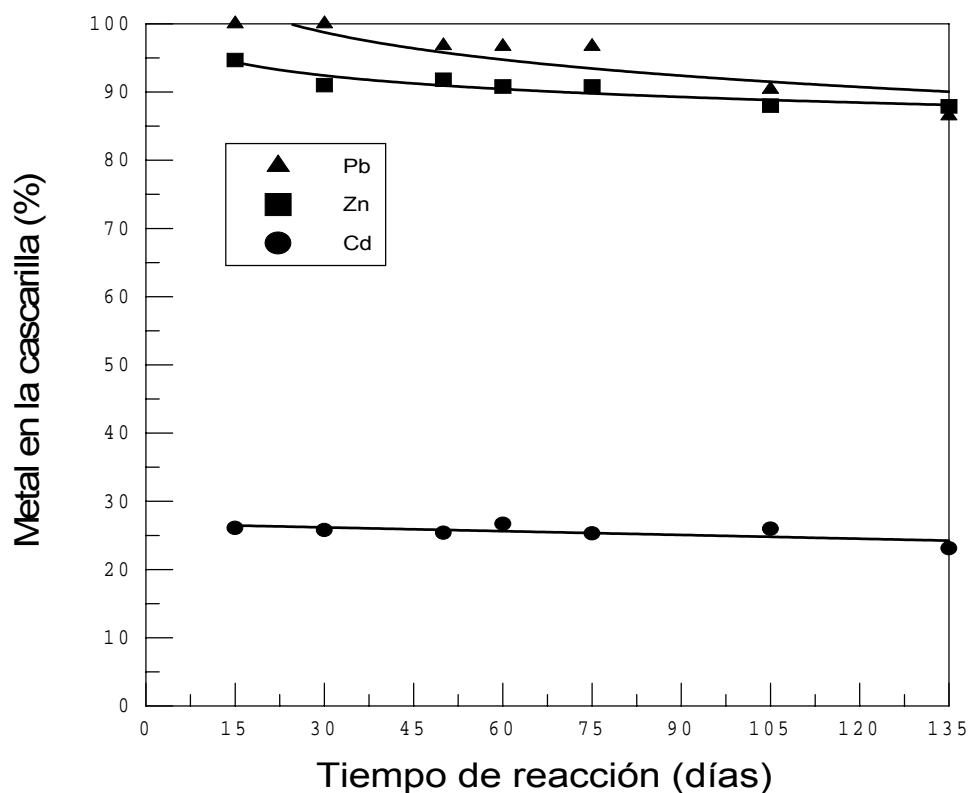


Figura 6.4. Variación del porcentaje de plomo, cinc y cadmio en la cascarilla con el tiempo de reacción. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 3,0$.

En la Tabla 6.3 se muestra, para los ensayos realizados a $pH_i = 3,0$, el contenido de los diferentes metales en disolución a los 135 días de reacción.

Tabla 6.3. Contenido de metal en disolución a $t = 135$ días. Solución en contacto con la cascarilla: agua destilada a $pH_i = 3,0$.

Ión metálico	[M (II)] (mg/L) **
Cu	13,7
Cu *	2,1
Cd	2,8
Zn	0,5
Pb	0,6

** M = metal.

Se puede observar que la concentración de plomo en disolución está por encima del límite aceptable de vertido según la Ley de Aguas (valores límites: 0,5 - 0,2 mg/L) [39], en las condiciones experimentales ensayadas. El cinc presenta un valor de concentración en disolución por debajo de su límite de vertido (valores límites: 20,0 - 3,0 mg/L). El cadmio alcanza un valor en disolución por encima de su límite aceptable de vertido (valores límites: 0,5 - 0,1 mg/L), en las condiciones experimentales ensayadas. Para el caso del cobre, la muestra que contiene más cantidad de cobre presenta una concentración de cobre en disolución, por debajo del límite aceptable de vertido (valores límites: 10,0 - 0,2 mg/L), y en el caso de la otra muestra, la concentración de cobre en la disolución final está por encima del límite de vertido según la Ley de Aguas.

Se observa a lo largo del tiempo que se han mantenido las muestras de cascarilla cargada en contacto con las soluciones acuosas a $\text{pH}_i = 3,0$, la aparición de precipitados de color pardo-amarillento, que proceden posiblemente de la disolución y posterior precipitación de los óxidos de hierro contenidos en la cascarilla debido al propio proceso llevado a cabo a pH ácido. Visualmente se observa que estos precipitados aumentan con el paso del tiempo.

Se ha llevado a cabo un estudio de estos precipitados mediante microscopia electrónica de barrido. En las Figuras 6.5 y 6.6 se muestran los espectros de rayos X de los precipitados formados en los ensayos de estabilidad de las muestras de cascarilla cargadas con Cu y Pb, donde se observa claramente la existencia de hierro y oxígeno en las muestras, confirmando esto que los precipitados proceden de la disolución de los óxidos de hierro de la cascarilla y posterior precipitación a lo largo del tiempo.

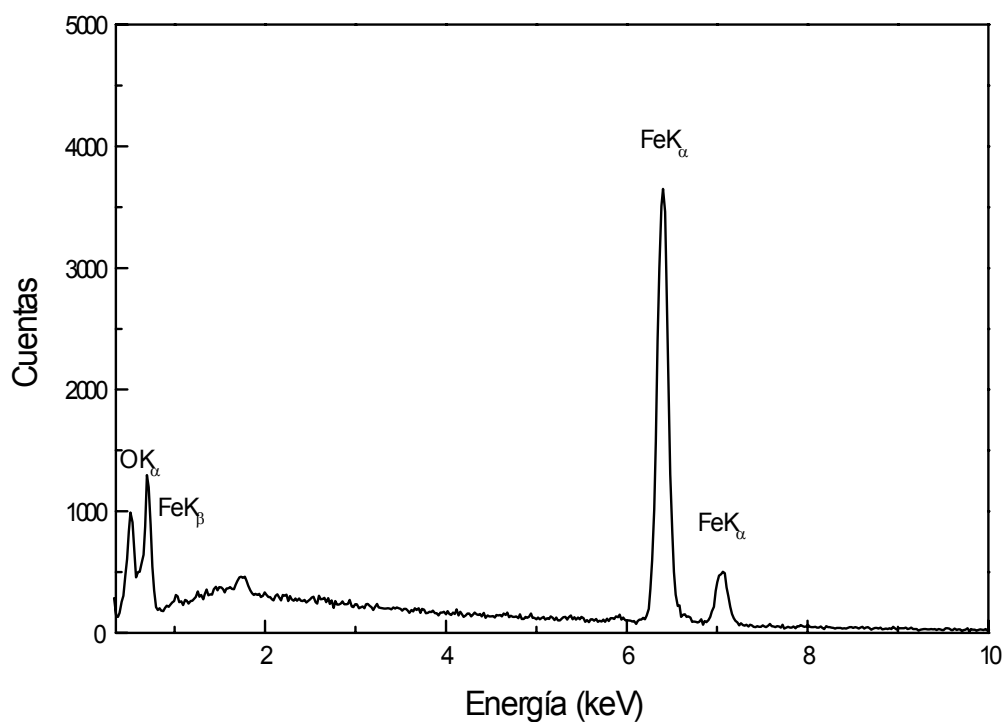


Figura 6.5. Espectro de rayos X del precipitado formado en el ensayo de estabilidad a $pH_i = 3,0$ de la muestra de cascarilla cargada con Cu.

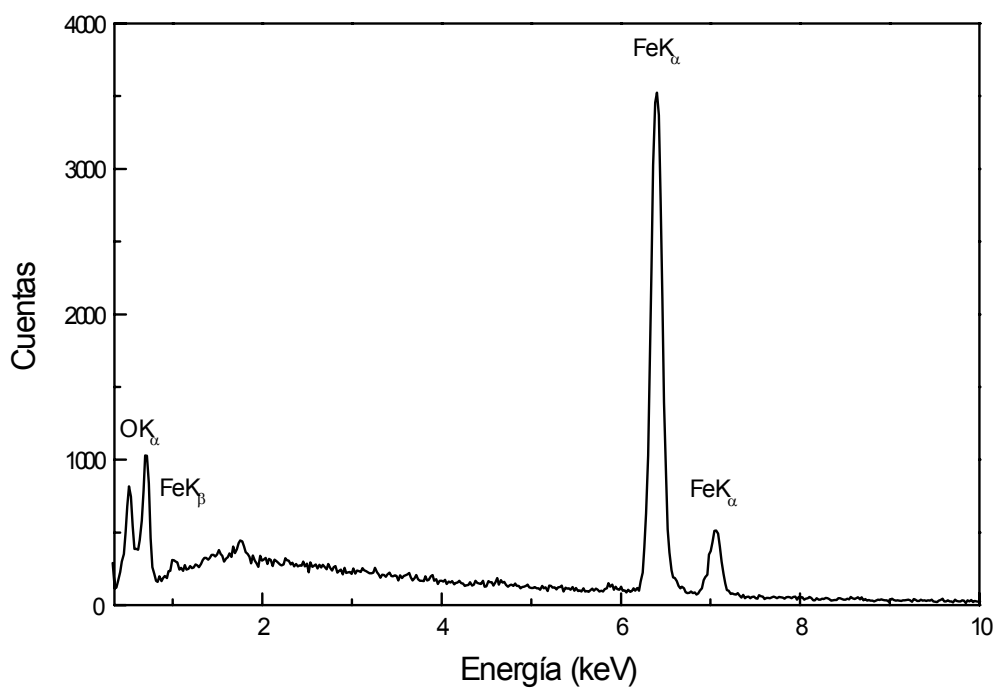


Figura 6.6. Espectro de rayos X del precipitado formado en el ensayo de estabilidad a $pH_i = 3,0$ de la muestra de cascarilla cargada con Pb.

Resultados similares se obtienen en el estudio de microscopia electrónica de barrido llevado a cabo con las diferentes muestras de precipitados formados en los ensayos de estabilidad a $\text{pH}_i = 3,0$ de las muestras de cascarilla cargadas con el resto de metales estudiados en los ensayos realizados en esta Memoria.

En la Tabla 6.4 se muestra el contenido de hierro existente en las disoluciones de estos procesos realizados a $\text{pH}_i = 3,0$ para cada tiempo de reacción considerado. Al igual que los metales cobre, cadmio, cinc y plomo, el hierro de la cascarilla también pasa a la disolución, como Fe^{3+} probablemente. Se observa que no se detecta hierro en disolución en la muestra de cascarilla que contiene más cantidad de Cu metálico, siendo esta muestra la única que ha sufrido variación en el pH de la disolución final a un valor de $\text{pH} = 5,00 \pm 0,01$. Por lo que se supone que el hierro precipita desde el primer momento. En las otras cuatro muestras estudiadas disminuye la concentración de hierro en disolución a lo largo del tiempo de reacción. El hecho de que aparezca hierro en disolución se debe de tener en cuenta si se quieren verter estas aguas, teniendo en cuenta si el contenido de hierro supera o no el límite aceptable de vertido según la Ley de Aguas (valores límites: 10,0 - 0,2 mg/L) [39].

Tabla 6.4. Contenido de hierro en disolución, $pH_i = 3,0$.

Metal	Tiempo (días)	Contenido de hierro (mg/L)
Cu	15	14,0
Cu	30	6,0
Cu	50	6,0
Cu	60	6,2
Cu	75	5,7
Cu	105	5,0
Cu	235	2,0
Cu *	15	ND **
Cu *	30	ND **
Cu *	50	ND **
Cu *	60	ND **
Cu *	75	ND **
Cu *	105	ND **
Cu *	235	ND **
Cd	15	14,4
Cd	30	9,5
Cd	50	9,1
Cd	60	8,3
Cd	75	6,5
Cd	105	5,6
Cd	235	3,7
Zn	15	15,6
Zn	30	11,4
Zn	50	8,3
Zn	60	8,1
Zn	75	7,7
Zn	105	7,5
Zn	235	5,0
Pb	15	14,8
Pb	30	8,2
Pb	50	4,0
Pb	60	4,3
Pb	75	4,6
Pb	105	4,5
Pb	235	4,0

** No se detecta.

VII. CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

Del estudio experimental obtenido en esta Memoria de Tesis Doctoral se pueden obtener las siguientes conclusiones:

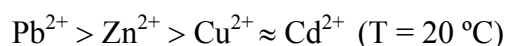
1.- La cascarilla de laminación es un material efectivo para eliminar iones Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} contenidos en solución acuosa. Esta eliminación está influenciada por la temperatura en el caso de los iones Cu^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} . La eliminación de Pb^{2+} es prácticamente independiente de la temperatura.

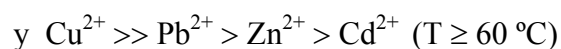
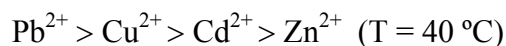
2.- El aumento de la temperatura hace que aumente la eliminación de cadmio y cinc, encontrándose que los procesos de eliminación tienen un carácter endotérmico con ΔH° estimadas de 41,3 y 45,0 kJ/mol para el cadmio y cinc respectivamente. De igual forma los resultados experimentales muestran que el proceso global de eliminación del cobre se ve favorecido por el aumento de la temperatura, por lo que se asume que este proceso global también tiene un carácter endotérmico.

3.- El proceso de eliminación de cobre mediante cascarilla se puede explicar fundamentalmente por un proceso de oxidación-reducción o cementación, entre los iones Cu^{2+} en solución y el Fe^0 contenido en la cascarilla.

4.- Los procesos de eliminación de cadmio, cinc y plomo mediante cascarilla se producen por un proceso de adsorción el metal correspondiente sobre el material siderúrgico, ajustándose, en cada caso, los valores experimentales obtenidos a una isoterma de Langmuir.

5.- Bajo las condiciones experimentales ensayadas y considerando disoluciones monoelementales, la capacidad de eliminación de la cascarilla para los iones estudiados, varía en el orden:





6.- Los procesos de eliminación de los cuatro cationes estudiados mediante cascarilla, responden a cinéticas de primer orden. En el caso del cobre, el valor de la constante de velocidad aumenta al aumentar la temperatura y tiende a disminuir al aumentar la concentración inicial del catión en solución a bajas temperaturas. A altas temperaturas el valor de esta constante k prácticamente no varía. Al aumentar la relación sólido/líquido la constante de velocidad tiende a disminuir. En el caso del cadmio, cinc y plomo, las constantes de velocidad tienden a disminuir al aumentar la relación sólido/líquido.

7.- La desorción del cobre de muestras de cascarilla cargadas con este metal se puede llevar a cabo tanto con soluciones de HCl 1 M, soluciones de HNO₃ de diferentes concentraciones y soluciones de HNO₃-H₂SO₄ al 0,5-0,5 % v-v/v en agua. Sin embargo, los mejores resultados en cuanto a concentración de cobre, teniendo en cuenta la cantidad de hierro lixiviado en la disolución acuosa desorbida, se obtienen con soluciones de HNO₃ al 2 % v/v en agua en el caso de muestras de cascarilla cargadas con baja cantidad de cobre y con soluciones de HNO₃ al 1 % v/v en agua para el caso de muestras cargadas con mayor cantidad del metal.

8.- La desorción de cadmio, cinc y plomo de muestras de cascarilla cargadas con estos metales se puede realizar con soluciones de HCl 1 M.

9.- La cascarilla de laminación empleada en el estudio realizado en esta Memoria sirve para, técnicamente eliminar los metales considerados (Cu (II), Cd (II), Zn (II) y Pb (II)) presentes en un efluente, en mayor o menor proporción, pero no sirve para concentrar dichos metales, en las condiciones experimentales ensayadas. La cascarilla es un material de un único uso.

10.- La cascarilla cargada con los metales Cu, Cd, Zn o Pb no es un residuo peligroso según la legislación española de Residuos Tóxicos y Peligrosos, en las

condiciones experimentales ensayadas. La concentración de estos metales en los lixiviados, regulada por la reglamentación española, es inferior al límite máximo impuesto por la legislación vigente para cada metal. Según la Ley de Aguas, la cascarilla conteniendo Cd y almacenada en un vertedero no cumple las especificaciones de vertido; esta situación se vuelve más limitante a valores de pH más ácidos, en los que la cascarilla conteniendo Cd, Pb o Cu no cumple estas especificaciones.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] UNESID; *La Industria Siderúrgica Española 2001*, UNESID, Madrid, España (2002).
- [2] UNESID; *Coyuntura Siderúrgica Española*, UNESID, Madrid, España, en prensa (2003).
- [3] J.M. Palacios, J.L. Arana et al.; *La Fabricación del Acero*, UNESID, Madrid, España (1998).
- [4] International Iron and Steel Institute; *The Management of Steel Industry By-products and Waste*, Committee on Environmental Affairs, Brussels (1987), chapter 6.
- [5] International Iron and Steel Institute; *The Management of Steel Plant Ferruginous By-Products*, Committee on Environmental Affairs and Committee on Technology, Brussels (1994), chapters 6, 7.
- [6] A.M. Fleischanderl; *Managing Steel Mill Wastes & By-products: Crisis and Opportunity*, Gorham/Intertech's 13th International Iron and Steel Development Forum, Antwerp, Belgium (1998).
- [7] Motoda Kinya, Kimura Kiyoshi et al.; *Manufacture of Ferrite Raw Material from Mill Scale*, Patent JP 56041872 (April 1981).
- [8] D.R. Fosnacht; *Method for Recycling Oily Mill Scale*, Patent CA 1154595 (October 1983).
- [9] A.V. Erokhin, G.S. Pantelyat et al.; *Unit for Utilization of Rolling Mill Scale*, Patent SU 1361114 (December 1987).

- [10] Cho Young-Ki; Making Method for Ferrite Used Mill/scales, Patent KR 9103783 (June 1991).
- [11] D. Osing; Reuse of Metallurgical Fines, Patent WO 96/31630 (October 1996).
- [12] A. Fleischanderl, J. Pesl et al.; *SEAISI Quarterly*, 28(2) (1999) 51-60.
- [13] D. Cartwright y J. Clayton; *Steel Times International (UK)*, 24(2) (2000) 42-43.
- [14] A. Poulalion; Process of Recycling Mil Scale of Alloyed Steel in an Electric Furnace into a Ferro-silicon Product, Patent EP 1122319 (August 2001).
- [15] European Commission; *Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industries*, IPPC Directive European Commission, Institute for Prospective Technological Studies, Directorate-General Joint Research Centre, Seville, Spain (2001) 161-162.
- [16] Izawa Tetsuo, Kajikawa Shuji et al.; Method for Removing Water and Grease Deposit from Rolling Mill Sludge, Patent US 4091545 (May 1978).
- [17] L. Bahrke; Method for Degreasing Rolling Mill Scale, Patent US 40911826 (May 1978).
- [18] L. Bahrke; Apparatus for Treating Rolling Mill Scale, Patent US 4168714 (September 1979).
- [19] P.R. Pack; Method for Removal Oil from Mill Scale and Recovering Metallic Values therein, Patent US 4177062 (December 1979).
- [20] A.M. Schwarz; Process for Deoiling and Agglomerating Oil-bearing Mill Scale, Patent US 4326883 (April 1982).

- [21] Process and Equipment for Reducing the Oil Content of Oil-contaminated Mill Scale, Patent DE 3146809 (November 1982).
- [22] D.R. Fosnacht; Method for Recycling Oily Mill Scale, Patent US 4585475 (April 1986).
- [23] N.R. Blake y K.S. Siefert; Process for De-oiling Mill Scale, Patent EP 0403237 (December 1990).
- [24] M. Goss y J.E. Mincy; Scrubbing Agent/detergent for Mill Scale De-oling, Patent US 4995912 (February 1991).
- [25] S.K. Mishra y J.J. Schubert; Process and Apparatus for Deoling of Steelmaking Mill Scale and Similar Waste Materials, Patent WO 9214849 (September 1992).
- [26] J. Goodwill y R.J. Schmitt; *Iron and Steel Engineer*, 2 (1996) 34-38.
- [27] H. Kokkelink; Agglomeration of Oil-containing Mill Scale Sludge, Patent DE 19529217 (August 1996).
- [28] R.L. Greenawalt, R.W. Faupel et al.; Apparatus for Magnetically Filtering Wastewaters Containing Oil-coated Mill Scale, Patent US 5766450 (June 1998).
- [29] J. Eriksson, P. Ma et al.; *Proc. of Global Symp. Recycl. Waste Clean Technology*, Luleå, Sweden (1999) 1423-1430.
- [30] Jin-Won Park, Joong-Chul Ahn et al.; *Resour. Conserv. Recy.*, 34 (2) (2002) 129-140.
- [31] M.L. Bennett, A.J. Sheehy et al.; *Treatment and disposal of oily wastewater and sludges*, In: McMaster Symposium N° 21, Hemilton, Ont., Canada (1993).
- [32] T. Inasumi; *Conserv. Recy.*, 6 (1983) 167-179.

- [33] M.H. Khedr, Y.M.Z. Ahmed et al.; *Trans. Indian Inst. Met.*, 52(6) (1999) 363-373.
- [34] B.M. Brauckmann; *Industrial Solution Amenable to Biosorption*, In *Biosorption*, Volesky B., CRC Press, Boca Raton, FL (1990).
- [35] L. Friberg, I. Kjellström et al.; *Handbook of the Toxicology of Metals*, Elsevier - North Holland Biomedical Press, Amsterdam, The Netherlands (1979).
- [36] F. Habashi; *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. II, WILEY-VCH, New York, USA (1997).
- [37] F.J. Alguacil; *Rev. Metal. Madrid*, 38 (2002) 348-352.
- [38] L. Friberg, M. Piscator et al.; *Cadmium in the Environment*, 2nd ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1974).
- [39] Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas; Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, BOE 103 de 30 de abril de 1986.
- [40] E. Mann y A. Denne; *Korresp. Abwasser*, 33(10) (1986) 942-943.
- [41] M. Ajmal, R.A.K. Rao et al.; *J. Hazard. Mater.*, 87(1-3) (2001) 127-137.
- [42] P.W. Lankford y W.W. Eckenfelder, Jr.; *Toxicity Reduction in Industrial Effluents*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1990).
- [43] S.E. Kentish y G.W. Stevens; *Chem. Eng. J.*, 84 (2001) 149-159.
- [44] T.C. Lo, M.H.I. Baird et al.; *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1983.
- [45] M.G. Atmore, K.J. Severs et al.; *Past, Present and Future of Solvent Extraction of Copper*, Inst. Min. Metall. y Chinese Soc. of Metals, Internat. Conference, Kunming,

Yunnan, China (1984).

[46] C.K. Gupta y T.K. Mukherjee; *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Vol. II, CRC Press, Boca Raton, USA (1990).

[47] F.J. Alguacil; *Rev. Metal. Madrid*, 34(6) (1998) 499-506.

[48] F.J. Alguacil; *Rev. Metal. Madrid*, 35 (1) (1999) 53-61.

[49] F.J. Alguacil y M. Alonso; *J.Chem. Technol. Biot.*, 74(12) (1999) 1171-1175.

[50] F.J. Alguacil; Obtención de metales no férricos. Procesos hidrometalúrgicos, *Curso de Experto en Soldadura*, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) - CSIC, Madrid (1999).

[51] C. Musikas y W.W. Schulz; *Principles and Practices of Solvent Extraction*, J. Rydberg, C. Musikas & G.R. Choppin, Marcel Dekker, New York, USA (1992).

[52] G.M. Ritcey y A.W. Ashbrook; *Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy*, Vol. I, Elsevier, Amsterdam (1984).

[53] J. Szymanowski; *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, USA (1993).

[54] F.J. Alguacil; *Hydrometallurgy*, 52(1) (1999) 55-61.

[55] F.J. Alguacil y A. Cobo; *J.Chem. Technol. Biot.*, 74(5) (1999) 467-471.

[56] C.M. Navarro y M.C. Ruiz; *Rev. Metal. Madrid*, 37 (2001) 481-560.

[57] F.J. Alguacil y M. Alonso; *Hydrometallurgy*, 53 (1999) 203-209.

[58] A.N. Banza, E. Gock et al.; *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 63-69.

- [59] R.F. Dalton, A. Burgess et al.; *Hydrometallurgy*, 30 (1992) 385-400.
- [60] G. Cote y A. Jakubiak; *Hydrometallurgy*, 43 (1996) 277-286.
- [61] F.J. Alguacil, A. Cobo et al.; *26ª Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*, Actas, Vol. I, C. Mira (Ed.), Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz, Cádiz, España (1997).
- [62] F.J. Alguacil y A. Cobo; *Separ. Sci. Technol.*, 33(14) (1998) 2257-2264.
- [63] F.J. Alguacil, A. Cobo et al.; *Chem. Eng. J.*, 85 (2002) 259-263.
- [64] M. Amores, A.G. Coedo et al.; *Hydrometallurgy*, 47(1) (1997) 99-112.
- [65] N. Ocaña y F.J. Alguacil; *Hydrometallurgy*, 48(2) (1998) 239-249.
- [66] F. J. Alguacil y M. Alonso; *Rev. Metal. Madrid*, 35(3) (1999) 190-194.
- [67] D.R. Spink y D.N. Okuhara; *International Symposium on Hydrometallurgy*, D. J.I. Evans y R. S. Shoemaker (Eds.), Pub. AIME, New York, USA (1973).
- [68] G.M. Ritcey; *CIM Trans.*, 76 (1973) 71-79.
- [69] G.M. Ritcey; *CIM Bull.*, 67 (1974) 87.
- [70] G. Harrison, V.I. Lakshmanan et al.; *Hydrometallurgy*, 1 (1976) 339-347.
- [71] F.J. Alguacil, A. Cobo et al.; *Hydrometallurgy*, 31 (1992) 163-174.
- [72] R. Benito, B. Menoyo et al.; *Hydrometallurgy*, 40 (1996) 51-63.
- [73] F.J. Alguacil y S. Martínez; *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34(11) (2001) 1439-1442.

- [74] H.K. Lin; *Metall. Trans. B*, 24B (1993) 11-15.
- [75] F.J. Alguacil, B. Schmidt et al.; *Rev. Metal. Madrid*, 35(4) (1999) 255-260.
- [76] T. Sato y T. Nakamura; *Hydrometallurgy*, 6 (1980) 3-12.
- [77] G.M. Ritcey, B.H. Lucas et al.; *Hydrometallurgy*, 8 (1982) 197-222.
- [78] D.J. Robinson y S.E. James; *Anodes for Electrowinning*, TMS-AIME, Warrendale, PA (1984).
- [79] W.C. Cooper y K.K. Mishra; *Hydrometallurgy*, 17 (1987) 305-313.
- [80] Ritcey y A.W. Ashbrook; *Solvent Extraction*, Part 2, Elsevier, Amsterdam (1979).
- [81] F. Habashi; *A Textbook of Hydrometallurgy*, Métallurgie Extractive Québec, Enr., Canada (1993).
- [82] T. Stefanowicz, M. Osinska et al.; *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 69-90.
- [83] Y. Ku, Ch. Chen et al; *Separ. Sci. Technol.*, 27(10) (1992) 1259-1275.
- [84] M.K. Jha, V. Kumar et al.; *Resour. Conserv. Recy.*, 33 (2001) 1-22.
- [85] B. A. Zeydabadi, D. Mowla et al.; *Hydrometallurgy*, 47 (1997) 113-125.
- [86] L. Makhloufi, B. Saidani et al.; *Water Res.*, 34(9) (2000) 2517-2524.
- [87] F. Habashi; *Ion exchange, in Principles of Extractive Metallurgy*, Vol. 2, Gordon y Breach, New York (1968), chapter 16.
- [88] R. Kammel, H.W. Lieber; *Galvanotechnik*, 68 (1977) 413-418.

- [89] R.R. Greenstead; *J. Met.*, 31(3) (1979) 13-16.
- [90] Ch.N. Haas y R.J. Vamos; *Hazardous and Industrial Waste Treatment*, Prentice Hall, Inc. New Jersey, USA (1995).
- [91] N. Kabay, M. Demircioglu et al.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 1983-1995.
- [92] D. Bilba, N. Bilba et al.; *Solvent Extr. Ion Exch.*, 17 (1999) 1557-1569.
- [93] B. Saha, M. Iglesias et al.; *Solvent Extr. Ion Exch.*, 18 (2000) 135-145.
- [94] B. Volesky, Z.R. Prasher et al.; *Biotechnol. Prog.*, 11 (1995) 235-250.
- [95] K. Banerjee y Ch.D. Blumenschein; *AISE Steel Technol.*, 77(4) (2000) 27-32.
- [96] E.H.F. Stone; *Metal Finishing J.*, 18 (1972) 280-290.
- [97] J. McVaugh y W.T. Wall; *Proceedings of the 31st Industrial Waste Conference*, Purdue University, West Lafayette, Ind. (1976) 17-25.
- [98] R. Knapp y E. Paulson; *Proceedings of the 37th Industrial Waste Conference*. Purdue University, West Lafayette, Ind. (1982) 95-104.
- [99] D. Bhattacharyya, A.B. Jumawan et al.; *Separ. Sci. Technol.*, 14 (1979) 441-452.
- [100] J.W. Patterson, H.E. Allen et al.; *J. Water Pollut. Control Fed.*, 49 (1977) 2397-2410.
- [101] F.J. Alguacil y M.A. Villegas; *Rev. Metal. Madrid*, 38 (2002) 45-55.
- [102] A.M. Sastre, A. Kumar et al.; *Separ. Purif. Method.*, 27 (1998) 213-298.
- [103] T.B. Stoolwijk, E.J.R. Sudhölter et al.; *Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7042-7047.

- [104] T. Hayashita, J.C. Lee et al.; *J. Membrane Sci.*, 116 (1996) 243-251.
- [105] I.J. Youn, A. Urtiaga et al.; *Solvent Extr. Ion Exch.*; 18 (2000) 933-951.
- [106] F.J. Alguacil, A.G. Coedo et al; *Hydrometallurgy*, 57 (2000) 51-56.
- [107] A.K. Guha, C.H. Yun et al.; *AIChE Journal*, 40 (1994) 1223-1237.
- [108] I. Alexandrova y G. Iordanov, *J. Appl. Sci.*, 60 (1996) 721-724.
- [109] F.J. Alguacil y M. Alonso; *Hydrometallurgy*, 58 (2000) 81-88.
- [110] Z. Lazarova y L. Boyadzhiev; *J. Membrane Sci.*, 78(3) (1993) 239-245.
- [111] L. Boyadzhiev y S. Alexandrova; *Hydrometallurgy*, 35 (1994) 109-121.
- [112] A. Safavi y S. Rastegarzadeh; *Talanta*, 42(12) (1995) 2039-2042.
- [113] M. Szpakowska; *J. Membrane Sci.*, 109 (1996) 77-86.
- [114] M. Szpakowska y O.B. Nagy; *J. Membrane Sci.*, 129(2) (1997) 251-261.
- [115] F.R. Valenzuela, C. Basualto et al.; *Min. Eng.*, 10 (1997) 1421-1427.
- [116] F. Valenzuela, C. Basualto et al.; *J. Membrane Sci.*, 155(1) (1999) 163-168.
- [117] J.C. Bermejo, M. Alonso et al.; *J. Chem. Res.(S)*, (2000) 479-481.
- [118] F.J. Alguacil y A.M. Sastre; *J. Chem. Technol. Biot.*, 75(7) (2000) 577-582.
- [119] F.J. Alguacil, M. Alonso et al.; *J. Membrane Sci.*, 184(1) (2001) 117-122.
- [120] F.J. Alguacil; *Hydrometallurgy*, 61(3) (2001) 177-183.

- [121] F.J. Alguacil, M. Alonso et al.; *J. Membrane Sci.*, 184 (2001) 117-122.
- [122] A. Almela, M.P. Elizalde et al.; *Proceedings of ISEC'96*, Vol. 2, D.C. Shallcross, R. Paimin y L. Prvcic (Eds.), The University of Melbourne, Melbourne, Australia (1996) 959-964.
- [123] A.I. Alonso, A.M. Urtiaga et al.; *J. Membrane Sci.*, 130 (1997) 193-203.
- [124] A.M. Urtiaga, A. Alonso et al.; *J. Membrane Sci.*, 164 (2000) 229-240.
- [125] F.J. Alguacil, A.G. Coedo et al.; *Hydrometallurgy*, 61 (2001) 13-19.
- [126] F.J. Alguacil y P. Navarro; *Hydrometallurgy*, 61 (2001) 137-142.
- [127] L.A. Fernández, J. Aparicio et al.; *Membrane Sci.*, 27 (1986) 77-91.
- [128] T.C. Huang y R.S. Juang; *J. Membrane Sci.*, 42 (1988) 209-226.
- [129] M. Oleinikova, C. González et al.; *Polyhedron*, 18 (1999) 3353-3359.
- [130] F.J. Alguacil y S. Martínez; *J. Chem. Technol. Biot.*, 76 (2001) 298-302.
- [131] N. Parthasarathy, M. Pelletier et al.; *Anal. Chim. Acta*, 350 (1997) 183-195.
- [132] J.P. Shukla y S.K. Mishra; *J. Membrane Sci.*, 93 (1991) 64-70.
- [133] J. Fu, S. Nakamura et al.; *Separ. Sci. Technol.*, 30 (1995) 793-803.
- [134] M. Rovira y A.M. Sastre; *J. Membrane Sci.*, 149 (1998) 241-250.
- [135] F.Z. El Aamrani, A. Kumar et al.; *J. Membrane Sci.*, 152 (1999) 263-275.
- [136] A.M. Sastre, A. Madi et al.; *Hydrometallurgy*, 54 (2000) 171-184.

- [137] A. Abd-Elfattah y K. Wada; *J. Soil Sci.*, 32 (1981) 271-283.
- [138] H.A. Elliott, M.R. Liberati et al.; *J. Environ. Qual.*, 15(3) (1986) 214-219.
- [139] N.T. Basta y M.A. Tabatabai; *Soil Sci.*, 153(3) (1992) 195-204.
- [140] N.T. Basta y M.A. Tabatabai; *Soil Sci.*, 153(4) (1992) 331-337.
- [141] R. Gaszczyk y T. Paszko; *Environ. Sci. Res.*, 51(2) (1996) 329-335.
- [142] H.M. Selim y L. Ma et al.; *Contaminated Soils*, Ed. INRA (Les Colloques), Paris, France, 85 (1997) 223-232.
- [143] L. Suen-Zone, Ch. Lizone et al.; *J. Hazard. Mater.*, 63(1) (1998) 37-49.
- [144] L. Suen-Zone, Ch. Lizone et al.; *Hazardous Industrial Wastes*, 30 (1998) 288-296.
- [145] H. Kun-Huang, L. Dar-Yuan et al; *Soil Sci.*, 163(2) 1998 115-121.
- [146] A.K. Singh, P. Nonghynrih et al.; *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 47(3) (1999) 458-462.
- [147] V. Ramachandran y T.J. D'Souza; *Water Air Soil Poll.*, 111(1-4) (1999) 225-234.
- [148] G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang et al.; *Soil Sci.*, 164(12) (1999) 888-898.
- [149] A.T.M.A. Chodhury y Y.M. Khanif; *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 31(5-6) (2000) 567-579.
- [150] M.P. Ferreira Fontes, A. Teixeira de Matos et al.; *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 31(17-18) (2000) 2939-2958.
- [151] H. Qiaoyun, W. Jianmei et al.; *Pedosphere*, 10(4) (2000) 299-307.

- [152] Q.T. Nguyen y B. A. Manning; *ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, 41(1) (2001) 609-613.
- [153] E. Spathariotis y Ch. Kallianou; *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 32(19-20) (2001) 3185-3205.
- [154] L. Zhenbin, J.A. Ryan et al.; *J. Environ. Qual.*, 30(3) (2001) 903-911.
- [155] F. Mirada, J. García et al.; *The 1995 Icheme Research Event/First European Conference*, (1995) 185-187.
- [156] A. Ahmad Al-Haj y E. Ribhi; *J. Chem. Technol. Biot.*, 69(1) (1997) 27-34.
- [158] G. Yuan, H. Seyama et al.; *J. Environ. Sci. Health A*, 34(3) (1999) 625-648.
- [159] M.K. Mohan y R.G. Reddy; *EPD Congr. 1999, Proc. Sess. Symp.*, Ed.: Mishra, Brajendra. Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pa, (1999) 905-918.
- [160] B. Singh, B.J. Alloway et al.; *Commun Soil Sci. Plant Anal.*, 31 (17-18) (2000) 2775-2786.
- [161] M.I. Panayotova; *Waste Manage.*, 21(7) (2001) 671-676.
- [162] D.H. Lee y H. Moon; *Korean J. Chem. Eng.*, 18(2) (2001) 247-256.
- [163] V.Y. Navarro y A. Iglesias; *Ing. Quim. (Madrid)*, 33(375) (2001) 177-183.
- [164] M. Panayotova y B. Velikov; *J. Environ. Sci. Health A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 37(2) (2002) 139-147.
- [165] M. Padmanabham; *Aust. J. Soil Res*, 21 (1983) 309-320.
- [166] M. Padmanabham; *Aust. J. Soil Res.*, 21 (1983) 515-525.

- [167] P.R. Grossi y D.L. Sparks; *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 1422-1429.
- [168] A.P. Davis y M. Upadhyaya; *Water Res.*, 30(8) (1996) 1894-1904.
- [169] P. Venema, T. Hiemstra et al.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 183(2) (1996) 515-527.
- [170] R. Weerasooriya, y H.J. Tobschall; *Toxicol. Environ. Chem.*, 68(1-2) (1999) 169-177.
- [171] M.J. Eick, J.D. Peak et al.; *Soil Sci.*, 164(1) (1999) 28-39.
- [172] Ch.A. Christophi y L. Axe; *J. Environ. Eng.*, 126(1) (2000) 67-74.
- [173] D. Buerge-Weirich, R. Hari et al.; *Environ. Sci. Technol.*, 36(3) (2002) 328-336.
- [174] J. Ruey-Shin y W. Wei-Ling; *J. Colloid Interf. Sci.*, 249(19) (2002) 22-29.
- [175] M. Ajmal, R.A.K. Rao et al.; *J. Hazard. Mater.*, B87 (2001) 127-137.
- [176] N.J. Barrow, J.W. Bowden et al.; *Aust. J. Soil Res.* 19 (1981) 309-321.
- [177] Y. Xu, F.W. Schwartz et al.; *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 1472-1480.
- [178] S.J. Allen y P.A. Brown; *J. Chem. Technol. Biot.*, 62 (1995) 17-24.
- [179] Y.I. Khattak, S.K. Ud-Din et al.; *J. Chem. Soc. Pak.*, 17(4) (1995) 190-194.
- [180] G. Bereket, A.Z. Aroguz et al.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 187 (1997) 338-343.
- [181] M.J. Angove, B.B. Johnson et al.; *Colloid Surf. A*, 126(2-3) (1997) 137-147.
- [182] M. Seijo, R. Del Toro et al.; *Ecletica Quim.*, 22 (1997) 199-203.

- [183] G. Suray, C.S.P. Iyer et al.; *Appl. Clay Sci.*, 13(4) (1998) 293-306.
- [184] O. Inel, F. Albayrak et al.; *Turk J. Chem.*, 22 (1998) 243-252.
- [185] M.J. Angove, B.B. Johnson et al.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 204(1) (1998) 93-103.
- [186] D.B. Singh, D.C. Rupainwar et al.; *J. Hazard. Mater.*, 60(1) (1998) 29-40.
- [187] G.D.S. Giraldo y J.A.P. Bello; *Rev. Colomb. Quim.*, 28(2) (1999) 25-36.
- [188] S. Gier y W. D. Johns; *Appl. Clay Sci.*, 16(5-6) (2000) 289-299.
- [189] H.G. Cho; *N. Jb. Miner. Mh.*, (1) (2000) 34-48.
- [190] C. Weisener y A. Gerson; *Surf. Interface Anal.*, 30 (2000) 454-458.
- [191] C.H. Lai, S. Lo et al.; *Chemosphere*, 41(8) (2000) 1249-1255.
- [192] L.Y. Li y F. Li; *J. Environ. Eng.*, 127(5) (2001) 420-429.
- [193] R.A. Kleiv, L. Shao et al.; *J. Univ. Sci. Technol. B.*, 8(1) (2001) 1-5.
- [194] H.A. Aziz, N. Tohman et al.; *Environ. Int.*, 26 (2001) 395-399.
- [195] D. Dong, Y.M. Nelson et al.; *Water Res., Volume Date 2000*, 34(2) (2001) 427-436.
- [196] M. Arias, M.T. Barral et al.; *Chemosphere*, 48 (2002) 1081-1088.
- [197] G. Lusvardi, G. Malvasi et al.; *Waste Manage.*, 22 (2002) 853-857.
- [198] O. Yavuz, B. Ziyadanogullari et al.; *Fresen. Environ. Bull.*, 11(3) (2002) 123-126.
- [199] O. Yavuz y H. Aslan; *Fresen. Environ. Bull.*, 11(4) (2002) 194-197.

- [200] K N. Ghimire, K. Inoue et al.; *Chitin and Chitosan Research*, 7(2) (2001) 61-68.
- [201] B. Acemioğlu y M.H. Alma; *J. Colloid Interf. Sci.*, 243(1) (2001) 81-84.
- [202] T.C. Young, J.V. De Pinto et al.; *J. Great Lakes Res.*, 13(3) (1987) 353-366.
- [203] R.N. Sahoo, S.C. Das et al.; *Hydrometallurgy*, 62 (2001) 185-192.
- [204] E. Baumgarten y U. Kirchhausen-Düsing; *J. Colloid Interf. Sci.*, 194 (1997) 1-9.
- [205] M. Polovina, A. Surbek et al.; *J. Serb. Chem. Soc.*, 60(1) (1995) 43-49.
- [206] R. Leyva, J.R. Rangel et al.; *Av. Ing. Quim.*, 6(1) (1996) 31-35.
- [207] S. Akhtar y R. Qadeer; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 15(10) (1997) 815-824.
- [208] P. Ricou, I. Lecuyer et al.; *Water Sci. Technol.*, 39(10-11) (1999) 239-247.
- [209] M. Soylak, I. Narin et al.; *Trace Elem. Electrolytes*, 16(3) (1999) 131-134.
- [210] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet et al.; *Langmuir*, 16 (2000) 8404-8409.
- [211] K. Kadirvelu, M. Palanival et al.; *Bioresource Technol.*, 74 (2000) 263-265.
- [212] H. Hasar y Y. Cuci; *Environ. I Technol.*, 21 (2000) 1337-1342.
- [213] M.I. Karsheva, J.Y. Hristov et al.; *Hung. J. Ind. Chem.*, 28(2) (2000) 151-156.
- [214] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome et al.; *Sep. Purif. Technol.*, 36(16) (2001) 3673-3687.
- [215] P.J. Lloyd-Jones, J.R. Rangel-Mendez et al.; *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, 148(Hazards XVI), (2001) 847-866.

- [216] R. Leyva, L.A. Bernal et al.; *Sep. Purif. Technol.*, 36(16) (2001) 3673-3687.
- [217] J.R. Rangel-Mendez y M. Streat; *Water Res.*, 36 (2002) 1244-1252.
- [218] P. Galiatsatou, M. Metaxas et al.; *J. Hazard. Mater.*, 91(1-3) (2002) 187-203.
- [219] L. Monser y N. Adhoum; *Sep. Purif. Technol.*, 26(2-3) (2002) 137-146.
- [220] S. Gupta y M. Bhatnagar; *Asian J. Chem.*, 14(2) (2002) 1031-1034.
- [221] R. Leyva, L.A. Bernal et al.; *J. Hazard. Mater.*, 90(1) (2002) 27-38.
- [222] L. Yan-Hui, W. Shuguang et al.; *Chem. Phys. Lett.*, 357(3-4) (2002) 263-266.
- [223] P. Shekinah, K. Kadirvelu et al.; *J. Chem. Technol. Biot.*, 77(4) (2002) 458-464.
- [224] N. Kanan y A. Rajakumar; *Fresen. Environ. Bull.*, 11(3) (2002) 160-164.
- [225] A. Macías-García, C. Valenzuela-Calahorra et al.; *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, Actas, J. Garrido Segovia (Ed.), Secretariado de Publicaciones y Medios Audiovisuales, León, España (2002) 71-72.
- [226] M.R. Pardo-Botello, M.C. Fernández-González et al.; *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, Actas, J. Garrido Segovia (Ed.), Secretariado de Publicaciones y Medios Audiovisuales, León, España (2002) 75-76.
- [227] V. Fierro, V. Torné et al.; *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, Actas, J. Garrido Segovia (Ed.), Secretariado de Publicaciones y Medios Audiovisuales, León, España (2002) 149-150.
- [228] R.J. Deans y B.G. Dixon; *Water Res.*, 26 (1992) 469-472.
- [229] H. Niu, X.S. Xu et al.; *Biotechnol. Bioeng.*, 42 (1993) 785-787.

- [230] D. Inthorn, H. Nagase et al.; *J. Ferment. Bioeng.*, 82(6) (1996) 580-584.
- [231] D.A.J. Wase y C.F. Foster; *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor y Francis, London, UK (1997).
- [232] B.R. Reddy, N. Mirghaffari et al.; *Resour. Conserv. Recy.*, 21 (1997) 227-245.
- [233] K.H. Chu, M.A. Hashim et al.; *Water Sci. Technol.*, 35(7) (1997) 115-122.
- [234] M.A. Hashim, K.H. Chu et al.; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 15(6) (1997) 445-453.
- [235] S.K. Nath, A. Jena et al.; *Trans. Indian Met.*, 50(4) (1997) 235-239.
- [236] J.T. Matheickal y Q. Yu; *Miner. Eng.*, 10(9) (1997) 947-957.
- [237] C.J. Williams, D. Aderhold et al.; *Water Res.*, 32(1) (1998) 216-224.
- [238] N. Khalid, A. Rahman et al.; *Radiochim. Acta*, 83(3) (1998) 157-162.
- [239] L.S. Kogtev, J.K. Park et al.; Biosorbent for Heavy Metals Prepared from Biomass, Patent US 5789204 (1998).
- [240] A. Tomasini-Campocosio, S. Escarcega-Cruz et al.; *Inf. Tecnol.*, 9(6) (1998) 73-77.
- [241] S.H. Lee, Ch.H. Jung et al.; *Process Biochem. (Oxford)*, 33(2) (1998) 205-211.
- [242] A. Ózer, D. Ózer et al.; *Waste Manage.*, 19(3) (1999) 233-240.
- [243] O. Sayrafi, S.A. Sayrafi et al.; *Mansoura Sci. Bull., A: Chem.*, 26(1) (1999) 57-72.
- [244] A. Sánchez, A. Ballester et al.; *FEMS Microbiol. Rev.*, 23(5) (1999) 527-536.
- [245] J.H. Suh y D. S. Kim; *J. Chem. Technol. Biot.*, 75(4) (2000) 279-284.

- [246] G. Cimino, A. Passerini et al.; *Water Research*, 34(11) (2000) 2955-2962.
- [247] V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk et al.; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 18(7) (2000) 621-630.
- [248] S.E. Kuh y D.S. Kim; *Environ. Technol.*, 21(8) (2000) 883-890.
- [249] T.A. Davis, B. Volesky et al.; *Water Res.*, 34(17) (2000) 4270-4278.
- [250] R.J. Celaya, J.A. Noriega et al.; *Bioprocess Eng.*, 22(6) (2000) 539-542.
- [251] U. Yetis, A. Dolek et al.; *Water Res.*, 34(16) (2000) 4090-4100.
- [252] S. Chamarthy, Ch.W. Seo et al.; *J. Chem. Technol. Biot.*, 76(6) (2001) 593-597.
- [253] T. Vaughan, C.W. Seo et al.; *Bioresource Technol.*, 78 (2001) 133-139.
- [254] D. Schmitt, A. Müller et al.; *Water Res.*, 35(3) (2001) 779-785.
- [255] S. Al-Asheh y F. Banat; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 19(2) (2001) 117-129.
- [256] S.E. Ghazy, S.E. Samra et al.; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 19(2) (2001) 175-185.
- [257] D. Inthorn, A. Incharoensakdi et al.; *Asian J. Microbiol., Biotechnol. Environ. Sci.*, 3(3) (2001) 109-115.
- [258] F. Pagnanelli, L. Toro et al.; *Waste Manage.*, 22 (2002) 901-907.
- [259] S. Montes, G. Montes et al.; *TMA Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economic Aspects*, Vol. 1, Luleå University of Technology, MEFOS, The Mineral, Metals y Materials Society, Luleå, Sweden (2002) 565-574.

- [260] P.D. Johnson, M.A. Watson et al.; *Waste Manage.*, 22(5) (2002) 471-480.
- [261] N. Meunier, J.F. Blais et al.; *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 19-30.
- [262] A. Hammami, A. Ballester et al.; *Hydrometallurgy*, 67 (2002) 109-116.
- [263] C.W. Cheung, J.F. Porter et al.; *Langmuir*, 18(3) (2002) 650-656.
- [264] M. Nurbas, S. Kilicarslan et al.; *Chem. Eng. J.*, 85(2-3) (2002) 351-355.
- [265] S.H. Abdel-Halim, A.M.A. Shehata et al.; *Water Res.*, 37 (2003) 1678-1683.
- [266] K.C. Swallow, D.N. Huma et al.; *Environ. Sci. Technol.*, 14(11) (1980) 1327-1331.
- [267] M.M. Benjamin y J.O. Leckie; *J. Colloid Interf. Sci.*, 79(1) (1981) 209-221.
- [268] R.S. Stahl y B.R. James; *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55 (1991) 1287-1290.
- [269] D.B. Singh, D.C. Rupainwar et al.; *J. Hazard. Mater.*, 60 (1998) 29-40.
- [270] K. Banerjee y Ch.D. Blumenschein; *AISE Steel Technol.*, 77(4) (2000) 27-32.
- [271] G. Prasad; *Indian J. Agr. Chem.*, 33(1) (2000) 33-38.
- [272] S. Pivovarov; *J. Colloid Interf. Sci.*, 234(1) (2001) 1-8.
- [273] Ll.E. Voges, M.M. Benjamin et al.; *J. Environ. Eng.*, 127(5) (2001) 411-419.
- [274] B-H. Jeon, B.A. Dempsey et al.; *Water Res.*, 37 (2003) 4135-4142.
- [275] B. Yu, Y. Zhang et al.; *J. Hazard. Mater.*, 80(1) (2000) 33-42.
- [276] B. Yu, Y. Zhang et al.; *J. Hazard. Mater.*, B84 (2001) 83-94.

- [277] R. Álvarez, B. Mosquera et al.; *XXVII Reunión Ibérica de Adsorción*, Actas, J. Garrido Segovia (Ed.), Secretariado de Publicaciones y Medios Audiovisuales, León, España (2002) 159-160.
- [278] A.M. Hansen y P. Maya; *Environ. Int.*, 23(4) (1997) 553-564.
- [279] M.W. McCormick y F.S. Cannon; *J. Environ. Eng.*, 125(5) (1999) 470-478.
- [280] A. Hammaini, A. Ballester et al.; *Process Metall.*, 9B(Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century, Pt. B) (1999) 185-192.
- [281] A. Artola, M. Martín et al.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 232 (2000) 64-70.
- [282] S. M. Lee y A.P. Davis; *Water Res.*, 35(2) (2001) 534-540.
- [283] W. Chih-Huang y Ch. Pen-Chi; *Adsorpt. Sci. Technol.*, 19(2) (2001) 143-157.
- [284] J.H.P. Watson y D.C. Elwood; *International In Situ and On-site Bioremediation, 6th, San Diego, CA, United States*, Ed.: Leeson, Andrea. Battelle Press: Columbus, Ohio, USA 9 (2001) 61-69.
- [285] M. Jastrzebska, R. Zarzycki et al.; *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 9(2-3) (2002) 181-188.
- [286] A. López-Delgado, C. Pérez et al.; *Carbon*, 34(3) (1996) 423-426.
- [287] F.A. López, C. Pérez et al.; *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 1310-1312.
- [288] A. López-Delgado, C. Pérez et al.; *Rev. Metal. Madrid*, 34(98) (1998) 164-168.
- [289] A. López-Delgado, C. Pérez et al.; *Water Res.*, 32(4) (1998) 989-996.
- [290] S.V. Dimitrova; *Water Res.*, 30(1) (1996) 228-232.

- [291] S.K. Srivastava, V.K. Gupta et al.; *J. Environ. Eng.*, 123(5) (1997) 461-468.
- [292] S.V. Dimitrova y D.R. Mehandgiev; *Water Res.*, 32(11) (1998) 3289-3292.
- [293] S. Dimitrova y D. Mehandgiev; *Dokl. Bulg. Akad. Nauk.*, 52(1-2) (1999) 33-36.
- [294] L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic et al.; *Water Res.*, 35(14) (2001) 3436-3440.
- [295] V.K. Gupta, M. Gupta et al.; *Water Res.*, 35(5) (2001) 1125-1134.
- [296] V.K. Gupta y S. Sharma; *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3612-3617.
- [297] S.L. Huang; *Water Res.*, 35(11) (2001) 2635-2644.
- [298] M.H. El-Awady y T.M. Sami; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59(4) (1997) 603-610.
- [299] K.P. Yadava, B.S. Tyagi et al.; *Environ. Technol. Lett.*, 8(5) (1987) 225-234.
- [300] A.K. De; *J. Inst. Chem. (India)*, 69(6) (1997) 185-186.
- [301] R.K. Asthana, R.N. Singh et al.; *Acta Cienc. Indica. Chem.*, 23(3) (1997) 135-138.
- [302] C.D. Woolard, K. Petrus et al.; *Water SA*, 26(4) (2000) 531-536.
- [303] K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi et al.; *Bioresource Technol.*, 76(1) (2001) 63-65.
- [304] P. Ricou-Hoeffer, I. Lecuyer et al.; *Water Res.*, 35(4) (2001) 965-976.
- [305] H. Rostami, W. Brenedtlly et al.; *Proceedings - Annual International Pittsburgh Coal Conference*, University of Pittsburgh, USA, 17 (2000) 1619-1624.
- [306] A.K. De; *Res. J. Chem. Environ.*, 5(3) (2001) 77-78.

- [307] Instituto del hierro y del acero; *Métodos de Análisis Químicos Unificados*, Parte III, Instituto del hierro y del acero, Madrid, España (1955).
- [308] F.J. Alguacil; *Tesis Doctoral*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid (1984).
- [309] M. Díaz Peña y A. Roig Muntaner; *Química Física*, Vol. 2, Alhambra Universidad, Madrid, España (1988).
- [310] A. Dabrowski; *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, 93(1-3) (2001) 135-224.
- [311] H. Freundlich; *Colloid & Capillary Chemistry*, Methuen & CO. LTD, London, (1926).
- [312] Federal Register; *Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP)*, 51(216), Friday, November 7, USA (1986) 40643-40654.
- [313] T.P. Wagner; *The Complete Guide to the Hazardous Waste Regulations*, second edition, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
- [314] Orden de 13 de octubre de 1989; Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, BOE 270 de 10 de noviembre de 1989.
- [315] C.F. Pereira y M. Rodríguez-Piñero et al; *J. Hazard. Mater.*, B82 (2001) 183-195.
- [316] E.R. Nightingale Jr.; *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1381-1387.
- [317] H.Y. Sohn y M.E. Wadsworth; *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, Plenum Press, New York, USA (1979).
- [318] H.H. Nguyen, T. Tran et al.; *Hydrometallurgy*, 46(1-2) (1997) 55-69.